

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-078239

(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/00

G11B 7/24

(21)Application number : 09-259241

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1997

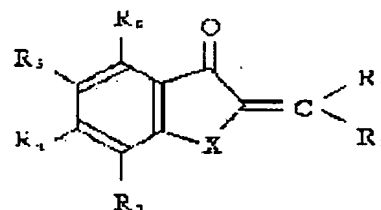
(72)Inventor : SATO TSUTOMU
SASA NOBORU
TOMURA TATSUYA
UENO YASUNOBU
AZUMA YASUHIRO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR OPTICALLY RECORDING AND REPRODUCING USING THE MEDIUM

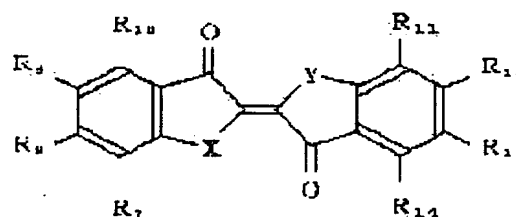
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To record and reproduce a present DVD system by improving light resistance and storage stability by using specific organic dye compound for a recording layer of an optical recording medium.

SOLUTION: As organic dye compound used for a recording layer of an optical recording medium, at least one type of compound represented by a formula I and/or formula II (R1 is a hydrogen atom or 1-6C alkyl group which may have a substituent, R2 is aryl group which may have a substituent, R3 to R14 are independently each selected from a group consisting of hydrogen atom, halogen atom or 1-6C alkyl group which may have a substituent, alkoxy group which may have a substituent, aryl group which may have a substituent, amino group and alkylamino group which may have a substituent and the like, and X, Y are each oxygen or sulfur) is contained.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

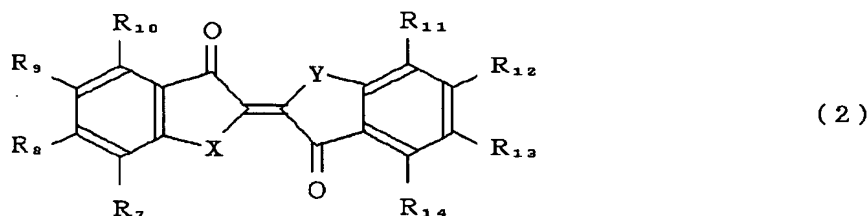
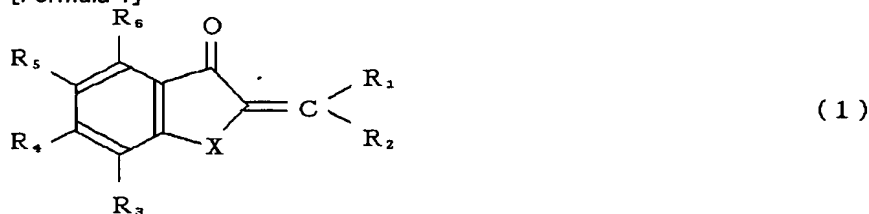
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical recording medium characterized by coming to contain at least one sort of compounds in which a recording layer is shown by the following structure expression (1) and/or (2) in the optical recording medium which comes to prepare a recording layer on a substrate at least through a direct or under-coating layer.

[Formula 1]



The alkyl group of the carbon numbers 1-6 in which R1 may have the hydrogen atom or the substituent, and R2 express among [type the aryl group which may have the substituent, respectively. R3, R4, R5, and R6 express independently what was chosen from the group which consists of an alkylamino radical which may have the alkoxy group which may have the alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may have a hydrogen atom, a halogen atom, the hydroxy group, the nitro group, the carboxyl group, and the substituent, and the substituent, the aryl group which may have the substituent, an amino group, and a substituent, respectively. R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, and R14 express what was chosen from the group which consists of an alkylamino radical which may have the alkoxy group which may have the alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may have independently a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, a nitro group, a carboxyl group, and a substituent, respectively, and the substituent, the aryl group which may have the substituent, an amino group, and a substituent. X and Y express oxygen or sulfur.]

[Claim 2] The optical recording medium according to claim 1 which is what a recording layer becomes from the mixolimnion of the compound shown by the front type (1) and/or (2), and the coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 400-550nm.

[Claim 3] The optical recording medium according to claim 2 which are at least one sort of coloring matter chosen from the group to which the coloring matter which has the maximum absorption wavelength is set to 500-650nm from the cyanine dye, porphyrine coloring matter, and azo metal chelate compound of TORIMECHIN.

[Claim 4] The optical recording medium according to claim 1, 2, or 3 with which a recording layer consists of a mixolimnion with the metal complex which has absorbing power in a long wavelength region, and does not have absorbing power in a record playback wavelength region rather than this record ingredient and this record ingredient.

[Claim 5] The optical recording medium according to claim 1, 2, or 3 with which a recording layer consists of a mixolimnion with the aminium coloring matter, potato NIUMU coloring matter, or G MONIUMU coloring matter which has absorbing power in a long wavelength region, and does not have absorbing power in a record playback wavelength region rather than this record ingredient and this record ingredient.

[Claim 6] The playback approach of the record characterized by reproducing record of an optical recording medium according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 on the playback wavelength of 400-550nm.

[Claim 7] The record playback approach characterized by reproducing an optical recording medium according to

claim 1, 2, 3, 4, or 5 with the record wavelength of 630–650nm on the playback wavelength of record, 630–685nm, and 400–550nm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Recordable CD (CD-R) corresponding to compact disk (CD) specification is commercialized as an optical recording medium which has a reflecting layer on a substrate. A laser beam with a wavelength of 770-830nm is irradiated at a recording layer, and record playback of the information is carried out by detecting a lifting and the reflected light for physics or a chemical change to a recording layer. Development of the semiconductor laser of short wavelength progressed more, the red semiconductor laser which is the wavelength of 630-685nm was put in practical use recently, it is possible to make a beam diameter smaller by short wavelength-ization of the laser for record playback, and the optical recording medium (DVD-R) of high density began to be put more in practical use. This invention relates to the high density optical recording medium corresponding to the blue laser which uses for high density further the wavelength of 400-550nm in which record playback is possible.

[0002]

[Description of the Prior Art]

1. Thing JP,57-82093,A Using Conventional Technical (1) Cyanine Dye of Postscript Mold Disk (WORM) for Data as Record Ingredient JP,58-56892,A JP,58-112790,A JP,58-114989,A JP,59-85791,A JP,60-83236,A JP,60-89842,A Thing JP,61-150243,A using JP,61-25886,A (2) phthalocyanine dye as a record ingredient JP,61-177287,A JP,61-154888,A JP,61-246091,A JP,62-39286,A The conventional technical (1) cyanine dye / metallic reflective layer of a JP,63-37791,A JP,63-398882,A recordable compact disk (CD-R) are used as a record ingredient. Used thing JP,1-159842,A JP,2-42652,A JP,2-13656,A JP,2-168446,A (2) phthalocyanine dye is used as a record ingredient. Used thing JP,1-176585,A JP,3-215466,A JP,4-113886,A JP,4-226390,A JP,5-1272,A JP,5-171052,A JP,5-116456,A Thing JP,4-46186,A using JP,5-69860,A JP,5-139044,A (3) azo metal chelate coloring matter as a record ingredient JP,4-141489,A JP,4-361088,A The conventional technique and the cyanine dye / metallic reflective layer of a JP,5-2795803,A mass recordable compact disk (DVD-R) are used as a record ingredient. Used thing PIONEER R&D vol.6 Development of No.2:DVD-Recordable, Thing JP,8-169182,A using the coloring matter/metallic reflective layer of basic development 4. and others of a DVD-R coloring matter disk as a record ingredient JP,8-209012,A JP,8-283263,A JP,9-58130,A [0003] 5. Many removable disks have appeared as data storage media of a current personal computer. as the past FDD comes out so and there was also in these, CD-ROM establishes one status completely and a CD-ROM drive is being preinstalled in almost all personal computers. And the compatibility over these CD-ROM system media is even one of the requirements for differentiation as removable media. For example, in order to enable it to reproduce the so-called CD-R which is the postscript mold media of CD system by CD-ROM, it enables it to record by having 60 - 70% or more of reflection factor in the state of un-recording, and reducing a reflection factor by record. With this compatibility, the information recorded on CD-R can be read with a CD-ROM drive. That need has been increasing in recent years also as the media for data storage as the object for data distributions from the fall of a drive price, or the height of compatibility, the object for software production, or general removable media with that same whose CD-Rs in which this postscript is possible were also the pro youths for authoring etc. conventionally.

[0004] 6. At least one CD which has the capacity of 640MB from the former can accumulate the digital image for 74 minutes (video CD). Although the technique of compression and coding of the image of MPEG1 is used for this video CD, it is the one half of a television picture usual in the screen resolution of an image where playback time amount is short. Since the specification of CD is born as digital are recording media for music, it is not suitable for digital image are recording from capacity and a data transfer rate. Then, DVD appeared and it makes playback possible for one movie in the same size as CD by about the same quality as television. DVD of this next generation attracts expectation as key technology of multimedia. even if it is in these DVD media, as previous CD comes out so and there was, postscript mold media (DVD-R) and rewriting whose user can write in information only once are possible (DVD-RAM) — etc. — development is desired and current utilization is being carried out. The flow to the further large-capacity-izing of a write once optical disk is indispensable. Although the flow to short-wavelength-izing of semiconductor laser is sudden and the record material development which can respond to current [whose 400-550nm utilization is in prospect], and it is also pressing need, with the record ingredient conventionally put in practical use by media, it cannot respond in optical property top wavelength, but new ingredient development is needed.

[0005] 7. However, in the mass postscript type light disc system (DVD-R) by which current development is carried out, the oscillation wavelength of the laser used is in 630-685nm, and the record object is set up so that it can

record and reproduce on the above-mentioned wavelength. From now on, in connection with increase of amount of information, the flow to large-capacity-izing of a record medium will be indispensable. Therefore, it is also expected easily that it happens inevitably that the laser wavelength used for record and playback short-wavelength-izes. however, the solubility over an organic solvent is high, it excels in lightfastness and preservation stability, and the record ingredient which can be recorded and reproduced is now in the optical pickup using laser 550nm or less -- the present condition is not developed.

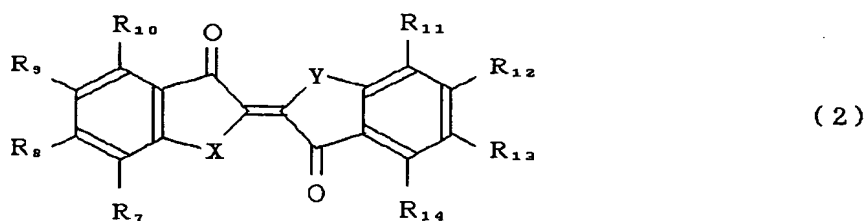
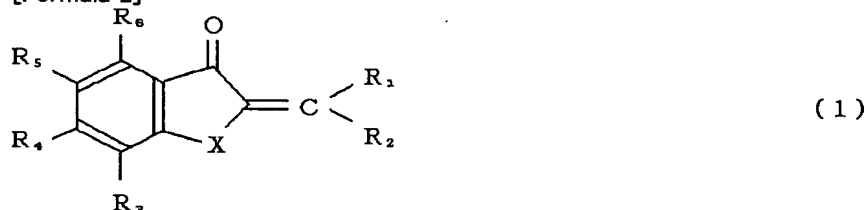
[0006] 8. The oscillation wavelength of the laser used is 630-685nm, and the current DVD disc system is constituted so that record and playback can be performed. Large-capacity-izing, record, and short-wavelength-izing of playback wavelength are indispensable like [this system] the above. Playback is possible even if it has coated aluminum on the irregularity of the substrate itself, and, as for current DVD-ROM, future and laser wavelength is short-wavelength-ized, since the wavelength dependency of the reflection factor of aluminum is small. However, since [by which a high reflection factor is obtained from the optical constant and a thickness configuration at 630nm - 685nm using the coloring matter which as for DVD-R, has the maximum absorption wavelength at 500nm - 650nm at a recording layer] it has set up like, in a wavelength region 550nm or less, the information which a reflection factor has, and cannot respond to short wavelength-ization of laser wavelength, but is recorded and reproduced by the current DVD-R system causes the unreproducible situation in a future system. [very low]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The solubility of this invention over an organic solvent applicable to the high density light disc system using the blue semiconductor laser which has oscillation wavelength in short wavelength compared with the above-mentioned DVD system is high. It can record and reproduce by the record ingredient excellent in lightfastness and preservation stability for optical recording media, and the present DVD system. And only playback is aimed at offering the record playback approach using the record ingredient and this record ingredient of a possible DVD-R record medium also in a next-generation high density light disc system.

[0008] [Means for Solving the Problem] this invention person etc. by considering as the recording layer which uses as a principal component the coloring matter which has specific structure as a result of examining wholeheartedly said The means for solving a technical problem That it can apply to the high density light disc system using semiconductor laser with an oscillation wavelength of 550nm or less a header and by mixing with the organic coloring matter used as a record ingredient for DVD-R further the compound of this invention and current, and using Record playback was completed by the present DVD system, and the refreshable thing was found out also with the above-mentioned high density light disc system corresponding to blue laser, and it resulted in this invention.

[0009] As an organic-coloring-matter compound used for the recording layer of the optical recording medium of this invention, what is expressed with the following general formula (1) and/or (2) is mentioned.

[Formula 2]



The alkyl group of the carbon numbers 1-6 in which R₁ may have the hydrogen atom or the substituent, and R₂ express among [type the aryl group which may have the substituent, respectively. R₃, R₄, R₅, and R₆ express independently what was chosen from the group which consists of an alkylamino radical which may have the alkoxy group which may have the alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may have a hydrogen atom, a halogen atom, the hydroxy group, the nitro group, the carboxyl group, and the substituent, and the substituent, the aryl group which may have the substituent, an amino group, and a substituent, respectively. R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, and R₁₄ express what was chosen from the group which consists of an alkylamino radical which may have the alkoxy group which may have the alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may have independently a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, a nitro group, a carboxyl group, and a substituent, respectively, and the substituent, the aryl group which may have the substituent, an amino group, and a substituent. X and Y express

oxygen or sulfur.]

[0010] It is good also as the structure (it is good also as the so-called Ayr sandwich structure which stuck two drawing 1, and good also as adhesion lamination structure) of a write once optical disk shown in drawing 1 as a configuration of the optical recording medium of this invention, the high reflection factor structure (it is good also as CD-R structure, and good also as adhesion lamination structure) shown in drawing 2, or structure (DVD-R structure) of preparing a recording layer between two substrates shown in drawing 3.

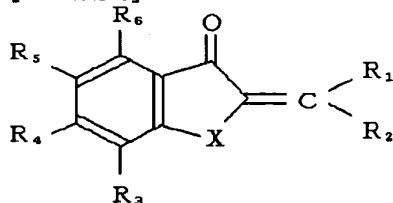
[0011] Hereafter, the configuration and its configuration member of the optical recording medium of this invention are explained to a detail.

A recording layer recording layer produces a certain optical change by the exposure of a laser beam, and records information by that change, and it needs to contain at least one sort of compounds shown by said general formula (1) of this invention, and/or (2) in this recording layer, and it may be used for it in two or more sorts of combination in formation of a recording layer. Furthermore, for the purpose of improvement, such as an optical property, record sensibility, and a signal property, with other organic coloring matter and a metal, and metallic compounds, it may mix or laminate and the above-mentioned coloring matter of this invention may be used. As an example of organic coloring matter, poly methine coloring matter, a naphthalocyanine system, a phthalocyanine system, a squarylium system, a crocodile NIUMU system, a pyrylium system, a naphthoquinone system, an anthraquinone system (indanthrene system), a xanthene system, a triphenylmethane color system, an azulene system, a tetrahydro choline system, a phenanthrene system, a TORIFENO thiazin system color, a metal complex compound, etc. are mentioned.

[0012] If the metal complex which has absorbing power in a long wavelength region, and does not have absorbing power in the record ingredient containing the record ingredient which contains said general formula (1) and/or the coloring matter of (2) especially or said general formula (1) and/or the coloring matter of (2), and the coloring matter that has the maximum absorption wavelength in 500-650nm rather than this record ingredient in a record playback wavelength region, aminium coloring matter, potato NIUMU coloring matter, or G MONIUMU coloring matter is mixed, since lightfastness will improve, it is desirable.

[0013] Following compound No.1-32 are shown as a concrete compound equivalent to the following general formula (1) used for below by this invention, and (2). However, the compound used by this invention is not limited to these.

[Formula 3]



(1)

[0014]

[Table 1]

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
1	H	Ph	H	H	H	H	S
2	H	Ph	Cl	H	H	H	S
3	H	3OMe 4OH-Ph	H	H	I	H	S
4	H	2Cl-Ph	H	H	CF ₃	H	S
5	H	Ph	OCH ₃	H	CH ₃	H	S
6	H	4Me-Ph	H	H	CH ₃	H	S
7	H	Ph	H	H	NO ₂	H	S
8	H	2F-Ph	H	H	NO ₂	H	S
9	H	Ph	OEt	H	H	H	S

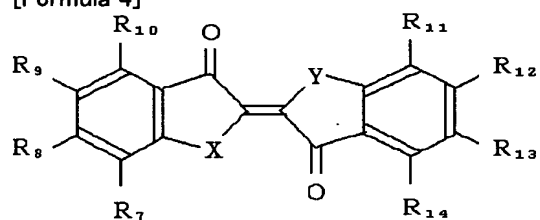
[0015]

[Table 2]

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
10	H	Ph	H	H	Cl	H	O
11	H	2Cl-Ph	OCH ₃	H	NEt ₂	H	O
12	CH ₃	Ph	Cl	H	H	H	S
13	CH ₃	Ph	H	H	OCH ₃	H	S
14	CH ₃	Ph	H	H	COOEt	H	S
15	CH ₃	Ph	H	H	C ₄ H ₉	H	S
16	CH ₃	Ph	H	H	NEt ₂	H	O
17	CH ₃	2Cl-Ph	H	H	H	H	S
18	C ₃ H ₇	Ph	Cl	H	H	H	S
19	C ₃ H ₇	Ph	H	H	H	H	S
20	C ₃ H ₇	2Cl-Ph	H	H	H	H	O

[0016]

[Formula 4]



(2)

[0017]

[Table 3]

化合物No.	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
2 1	H	H	H	H
2 2	F	H	H	H
2 3	H	H	t B u	H
2 4	C l	H	H	H
2 5	E t	H	C l	H
2 6	O B u	H	H	H

[0018]
[Table 4]

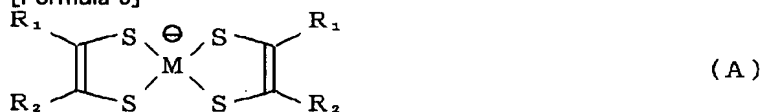
化合物No.	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
2 7	C l	H	H	H
2 8	H	H	C H ₃	H
2 9	O M e ₃	H	H	H
3 0	H	H	C H ₃	H
3 1	O B u	H	H	H
3 2	O M e ₃	H	H	H

[0019]
[Table 5]

化合物No.	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	X	Y
2 1	H	H	H	H	S	S
2 2	F	H	H	H	S	S
2 3	H	H	t B u	H	S	S
2 4	C l	H	H	H	S	S
2 5	E t	H	C l	H	S	S
2 6	O B u	H	H	H	S	S
2 7	C l	H	H	H	S	O
2 8	H	H	CH ₃	H	S	O
2 9	OMe ₃	H	H	H	S	O
3 0	H	H	CH ₃	H	O	O
3 1	H	H	H	H	O	O
3 2	OMe ₃	H	H	H	O	O

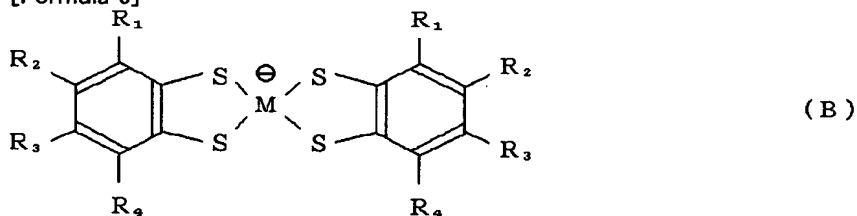
[0020] At least one sort of things chosen from the group which consists of a compound shown, for example by a bottom type (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), and (L) as said metal complex are mentioned.

[Formula 5]



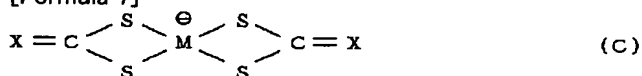
Among [type, the alkyl group which may have the hydrogen atom and the substituent, an aryl group, or R1 and R2 join together, and R1 and R2 express a heterocycle radical.]

[Formula 6]



R1, R2, R3, and R4 express among [type the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical that combined mutually and was formed.]

[Formula 7]

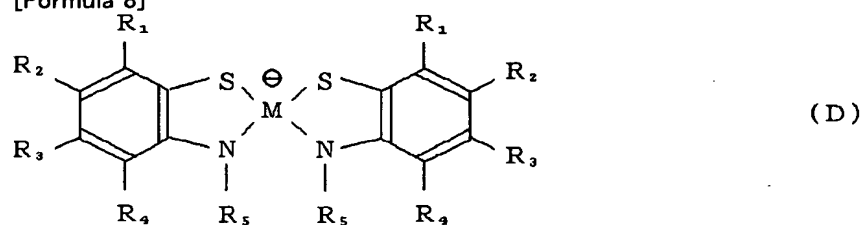


X expresses S or CR one R2 among [type. Said R1 and R2 express CN, COR3, COOR4, CONR five R6, SO two R7, or an atomic group required to join together mutually and form five membered-rings or six membered-rings. R3, R4,

R5, R6, and R7 express the alkyl group or aryl group which may have the substituent.]

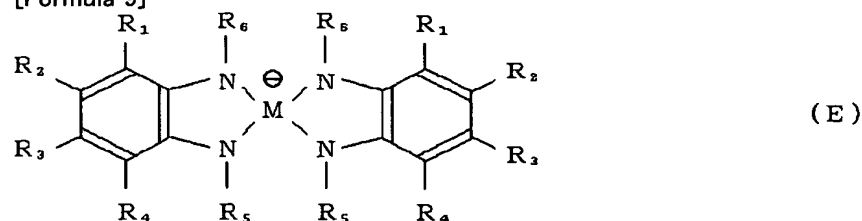
[0021]

[Formula 8]



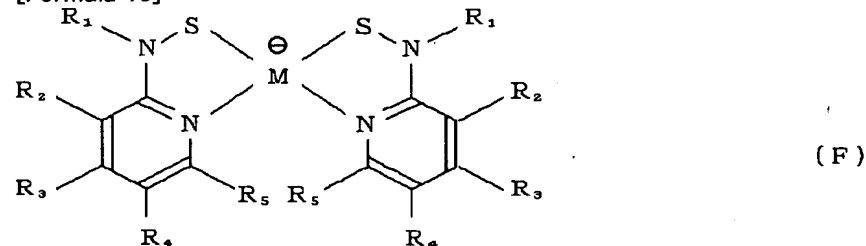
R1, R2, R3, and R4 express among [type the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical combined mutually. R5 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, an acyl group, a carboxyl group, or a sulfonyl group.]

[Formula 9]



R1, R2, R3, and R4 express among [type the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle residue combined mutually. R5 or R6 express a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, an acyl group, a carbonyl group, or a sulfonyl group.]

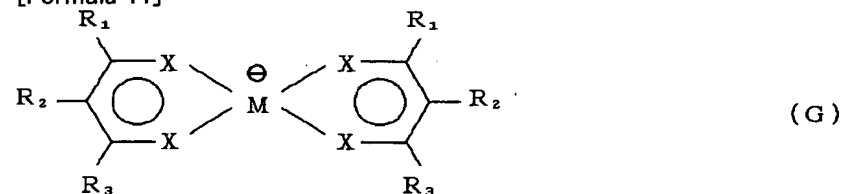
[Formula 10]



The alkyl group in which R1 and R2 may have the hydrogen atom and the substituent or an aryl group, and R3, R4, R5 and R6 express among [type the alkyl group or aryl group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, and the substituent.]

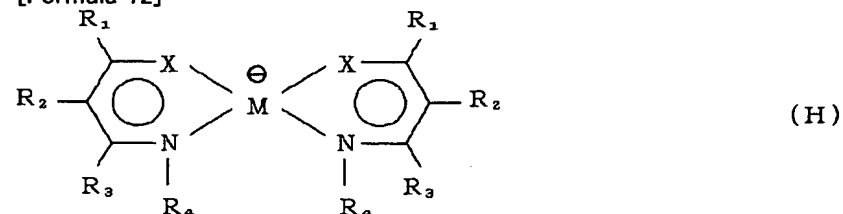
[0022]

[Formula 11]



As for O, or S, R1, R2 and R3, X expresses directly the alkyl group, aryl group, or cycloalkyl radical which may have the substituent combined through an oxy-radical, a thio radical, or the amino group among [type.]

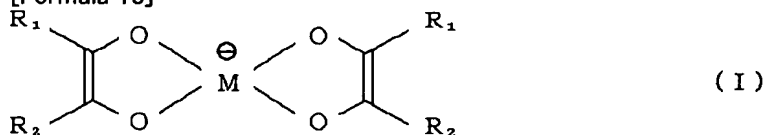
[Formula 12]



The alkyl group in which X may have the substituent directly combined through an oxy-radical, a thio radical, or the

amino group as for O, or S, R1, R2 and R3, an aryl group or a cycloalkyl radical, and R4 express among [type the alkyl group or aryl group which may have the substituent.]

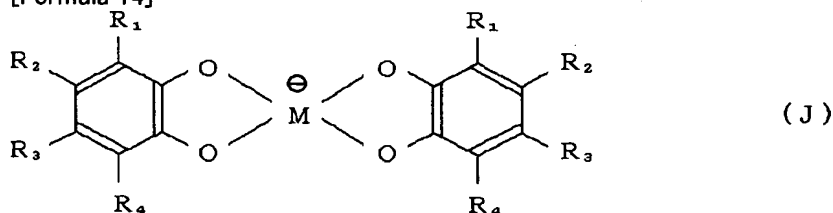
[Formula 13]



R1 and R2 express among [type the alkyl group which may have the hydrogen atom and the substituent, an aryl group, or the heterocycle radical which R1 and R2 combined mutually.]

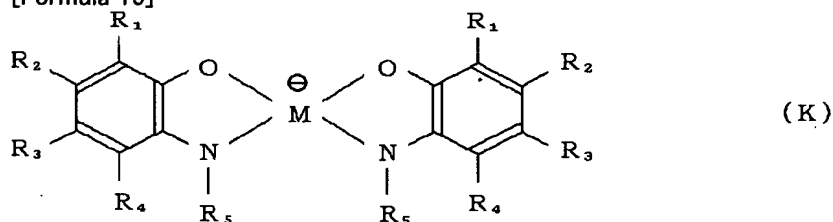
[0023]

[Formula 14]



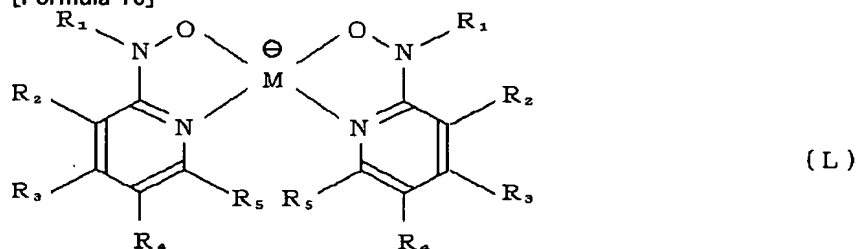
R1, R2, R3, and R4 express among [type the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical combined mutually.]

[Formula 15]



R1, R2, R3, and R4 express among [type the alkyl group which may have the substituent indirectly combined through a divalent hydrogen atom, halogen atom, direct, or connection radical, an aryl group, a cycloalkyl radical, or the heterocycle radical combined mutually. R5 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, an acyl group, a carboxyl group, or a sulfonyl group.]

[Formula 16]



The alkyl group in which R1 may have the substituent or an aryl group, and R2, R3, R4 and R5 express among [type the alkyl group or aryl group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, and the substituent.]

In said each type, M could express transition metals, such as nickel, Pd, Pt, Cu, and Co, could have a charge, and could form the cation and the salt, and other ligands of M may combine it up and down further.

[0024] The example of said metal complex is shown in the following table. Front Naka and Ph express a phenyl group.

[Table 6]

金属錯体 No.	該当構造	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	(A)	Ph	Ph	—	—
2	(A)	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—	—
3	(B)	Cl	H	Cl	Cl
4	(B)	H	OCH ₃	H	H
5	(C)	—	—	—	—
6	(C)	—	—	—	—
7	(D)	H	OCH ₃	H	H
8	(D)	H	H	H	H
9	(D)	H	CH ₃	H	H
10	(E)	H	H	H	H
11	(E)	H	OCH ₃	H	H

[0025]
[Table 7]

金属錯体 No.	該当構造	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1 2	(F)	C ₂ H ₅	H	H	H
1 3	(F)	C ₂ H ₅	H	H	H
1 4	(G)	H	H	H	—
1 5	(G)	H	H	H	—
1 6	(G)	H	Ph	H	—
1 7	(H)	H	H	H	H
1 8	(H)	H	H	H	H
1 9	(I)	Ph	Ph	—	—
2 0	(J)	H	H	H	H
2 1	(J)	H	OCH ₃	H	H
2 2	(K)	H	H	H	H

[0026]
[Table 8]

金属錯体 No.	該当構造	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
2 3	(K)	H	H	H	H
2 4	(K)	H	CH ₃	H	H
2 5	(L)	CH ₃	CH ₃	H	H

[0027]
[Table 9]

金属錯体 No.	該当構造	R ₆	R ₆	X	M	カチオン
1	(A)	—	—	—	Cu	NBu ₄
2	(A)	—	—	—	Ni	—
3	(B)	—	—	—	Ni	NBu ₄
4	(B)	—	—	—	Cu	—
5	(C)	—	—	O	Co	NBu ₄
6	(C)	—	—	S	Ni	CN
7	(D)	CH ₃ CO O C ₂ H ₅	—	—	Pd	NBu ₄
8	(D)	CH ₃	—	—	Ni	PBu ₄
9	(D)	CH ₃	—	—	Pt	NAm ₄
10	(E)	CH ₃	CH ₃	—	Ni	NBu ₄

[0028]

[Table 10]

金属錯体 No.	該当構造	R ₅	R ₆	X	M	カチオン
1 1	(E)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	P t	N E t ₄
1 2	(F)	H	—	—	P d	N B u ₄
1 3	(F)	H	—	—	C u	N O c t ₄
1 4	(G)	—	—	O	C u	N B u ₄
1 5	(G)	—	—	O	N i	P B u ₄
1 6	(G)	—	—	S	N i	N O c t ₄
1 7	(H)	—	—	O	N i	N B u ₄
1 8	(H)	—	—	S	N i	P E t ₄
1 9	(I)	—	—	—	P d	N B u ₄
2 0	(J)	—	—	—	N i	N B u ₄
2 1	(J)	—	—	—	N i	P E t ₄

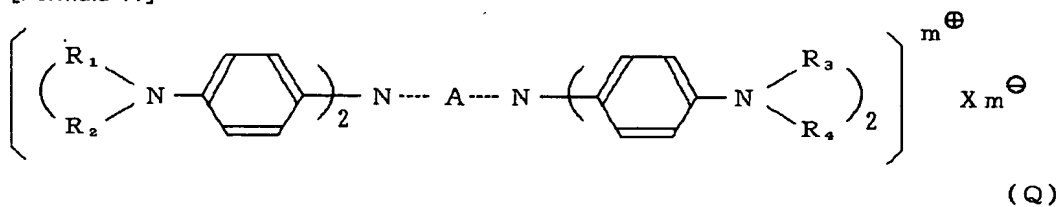
[0029]

[Table 11]

金属錯体 No.	該当構造	R ₅	R ₆	X	M	カチオン
2 2	(K)	CH ₃	—	—	N i	N B u ₄
2 3	(K)	C ₄ H ₉	—	—	N i	P B u ₄
2 4	(K)	C ₄ H ₉	—	—	C u	N O c t ₄
2 5	(L)	H	—	—	P d	N B u ₄

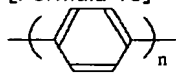
[0030] As an example of aminium coloring matter, potato NIUMU coloring matter, or G MONIUMU coloring matter, the following are mentioned, for example.

[Formula 17]

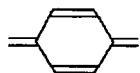


or [the inside of [type, and / that R₁, R₂, R₃, and R₄ are the same] — or you may differ, the alkyl group which is not permuted [hydrogen, a permutation, or] is expressed, respectively, X expresses an acid anion, and m is 1 or 2. A is a radical expressed with a bottom type (S), when a bottom type (R) or m is 2. n of a formula (R) is 1 or 2. Moreover, all aromatic series rings may be permuted by the low-grade alkyl group, the lower alkoxy group, the halogen atom, or the hydroxyl group.]

[Formula 18]



(R)



(S)

[0031] The example of said aluminum, potato NIUMU, and a G MONIUMU compound is shown below. Z1 shows the radical of a front type (R) among the following table, and Z2 shows the radical of a front type (S), respectively.

[0032]

[Table 12]

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
1 0 1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 0 2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 0 3	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
1 0 4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
1 0 5	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
1 0 6	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇
1 0 7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 0 8	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃
1 0 9	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃
1 1 0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 1 1	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇

[0033]

[Table 13]

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
1 1 2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 1 3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 1 4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
1 1 5	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇
1 1 6	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
1 1 7	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃

[0034]

[Table 14]

化合物 No.	R ₄	A	X	m
1 0 1	C ₂ H ₅	Z 1、n=2	C l O ₄	1
1 0 2	C ₂ H ₅	Z 1、n=1	S b F ₆	1
1 0 3	C ₃ H ₇	Z 1、n=1	B r	1
1 0 4	C ₃ H ₇	Z 1、n=2	P F ₆	1
1 0 5	C ₄ H ₉	Z 1、n=1	C l O ₄	1
1 0 6	H	Z 1、n=1	C l O ₄	1
1 0 7	C ₂ H ₅	Z 1、n=2	C l	1
1 0 8	H	Z 1、n=1	S b F ₆	1
1 0 9	H	Z 1、n=1	C l O ₄	1
1 1 0	C ₂ H ₅	Z 1、n=1	S b F ₆	1
1 1 1	C ₃ H ₇	Z 1、n=2	C l O ₄	1

[0035]

[Table 15]

化合物 No.	R ₄	A	X	m
1 1 2	C ₂ H ₅	Z 2	P F ₆	2
1 1 3	C ₂ H ₅	Z 2	C l O ₄	2
1 1 4	C ₃ H ₇	Z 2	S b F ₆	2
1 1 5	H	Z 2	A s F ₆	2
1 1 6	C ₄ H ₉	Z 2	I	2
1 1 7	H	Z 2	C l O ₄	2

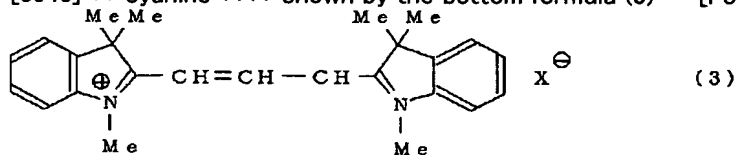
[0036] As an example of a metal and metallic compounds, In, Te, Bi, Se, Sb, germanium, Sn, aluminum, Be, TeO₂, SnO, As, Cd, etc. are mentioned, and each can be used with the gestalt of distributed mixing or a laminating. By mixing the coloring matter which has the absorption maximum wavelength in 500nm – 650nm especially, and the coloring matter of this invention, blue laser can constitute a refreshable DVD-R medium from the present DVD system that it can record and reproduce. Furthermore, into the above-mentioned color, distributed mixing of a various ingredient or various silane coupling agents, such as polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide resin, vinyl system resin, naturally-occurring polymers, silicone, and liquid rubber, etc. may be carried out, and a stabilizer (for example, transition metal complex), a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc. can be used together for the purpose of property amelioration.

[0037] As the formation approach of a recording layer, the usual means, such as vacuum evaporatio, sputtering, CVD, or solvent spreading, can perform. When using the applying method, the above-mentioned color etc. can be dissolved in an organic solvent, and it can carry out with the coating method of common use, such as a spray, roller coating, DIPINGU, and spin coating. Generally as an organic solvent used, a methanol, ethanol, isopropanol, Which alcohols, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Amides, such as which ketones, N,N-dimethylformamide, and N,N-dimethylacetamide Sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, a tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane, diethylether, and ethylene glycol monomethyl ether, Ester, such as methyl acetate and ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, Aliphatic series halogenated hydrocarbon, such as a dichloroethane, a carbon tetrachloride, and trichloroethane Hydrocarbons, such as cellosolves, such as aromatic series, such as benzene, a xylene, monochlorobenzene, and a dichlorobenzene, methoxy ethanol, and ethoxy ethanol, a hexane, a pentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, are mentioned. 100A – 10 micrometers 200A – 2000A is preferably suitable for the thickness of a recording layer.

[0038] By mixing the coloring matter which has the absorption maximum wavelength in 500nm – 650nm, and the coloring matter of this invention, it can record and reproduce by the current DVD system. When it constitutes a refreshable DVD-R medium from blue laser, and the mixing ratio of a front type (1) and/or the coloring matter of (2), and the coloring matter that has the absorption maximum wavelength in 500nm – 650nm coloring matter =10 which has the absorption maximum wavelength in a front type (1) and/or the coloring matter of (2) / 500nm – 650nm / 100 – 90/100 — it is 40 / 100 – 20/100 preferably, and 300A – 3 micrometers are 400A – 2000A preferably as thickness of a recording layer.

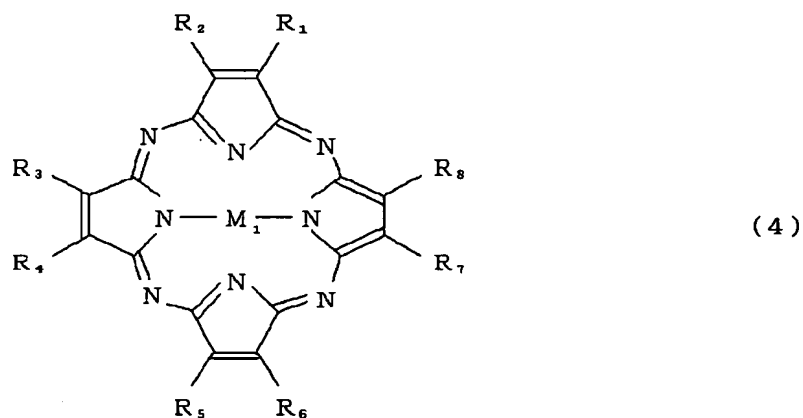
[0039] In this invention, when the coloring matter which has the absorption maximum wavelength in 500nm – 650nm, and the coloring matter of this invention are mixed and it constitutes a refreshable DVD-R medium from blue laser, usable coloring matter can be used for DVD-R as it is as the coloring matter. The following is mentioned as a desirable example of the coloring matter which has the absorption maximum wavelength in 500nm – 650nm.

[0040] ** cyanine **** shown by the bottom formula (3) — [Formula 19]



(Inside of a formula, X: Acid anion.) In addition, condensation of the ring may be carried out to other rings, and it may be permuted by alkyl, the halogen, the alkoxy group, and the acyl group.

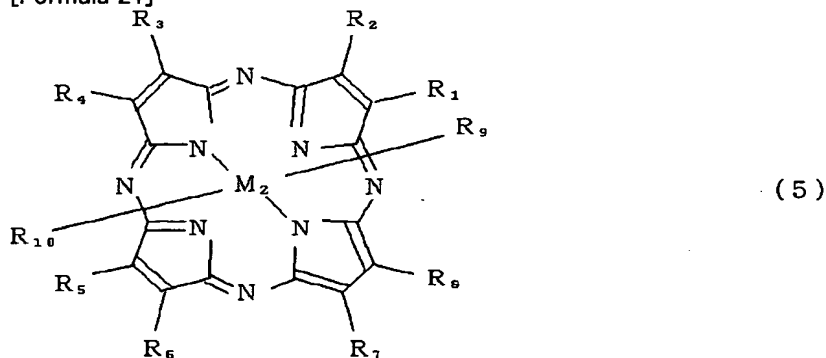
[0041] ** porphyrazine **** shown by the bottom type (4) or (5) — [Formula 20]



(The inside of a formula, M1:nickel, Pd, Cu, Zn, Co, Mn, Fe, TiO, VO.) R1-R8: Express independently what was chosen from the group which consists of the straight chain or the branching alkyl group, the cycloalkyl radical, aryl group, and alkoxy group of the carbon numbers 3-12 which may have the substituent, respectively.

[0042]

[Formula 21]

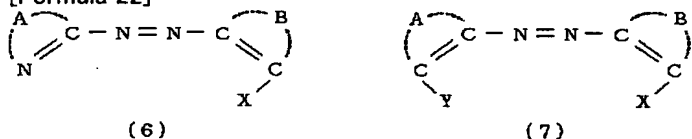


(The inside of a formula, M2:Si, germanium, In, Sn.) R1-R8: It is the same as the above. R9, R10:-OSiRaRbRc, -OCORa, -OPORaRb. Ra, Rb, Rc: The alkyl group of carbon numbers 1-10, an aryl group. The benzene ring may have the substituent in addition to said X9 - X12, and the substituent of the benzene ring in that case is hydrogen or a halogen.

[0043] ** It is one sort of the azo metal chelate compound of the azo system compound and metal which are shown by the bottom type of azo metal chelate compound (6), and (7), or two sorts or more, and nickel, Pt, Pd, Co, Cu, Zn, etc. are mentioned as a metaled desirable example.

[0044]

[Formula 22]



(A expresses among a formula the residue which becomes together with the carbon atom and nitrogen atom which it has combined, and forms heterocycle, and B expresses the residue which becomes together with two carbon atoms which it has combined, and forms a ring or heterocycle.) X expresses the radical which has active hydrogen.

[0045] Only when performing record playback from a substrate side as a **** substrate for substrates, it must be transparent to the laser used, and a substrate does not need to be transparent when performing record and playback from a recording layer side. As a substrate ingredient, plastics, such as polyester, acrylic resin, a polyamide, polycarbonate resin, polyolefin resin, phenol resin, an epoxy resin, and polyimide, or glass, a ceramic, or a metal can be used. In addition, the preformat of an address signal etc. may be formed in the front face of a substrate at the guide rail for tracking, and a guidance pit and a pan.

[0046] An under-coating layer under-coating layer is used for the purpose of formation of improvement in the preservation stability of barriers, such as improvement in ** adhesive property, ** water, or gas, and ** recording layer, improvement in ** reflection factor, protection of the substrate from ** solvent, ** guide rail, a guidance pit, and a pre format etc. As opposed to the purpose ** Polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide resin, various high molecular compounds, such as vinyl resin, natural resin, naturally-occurring polymers, silicone, and liquid rubber, — and A silane coupling agent etc. can be used and the purpose of ** and ** is received. In addition to the above-mentioned polymeric materials An inorganic compound, For example, there are SiO, MgF, SiO2, TiO,

ZnO, TiN, SiN, etc., and a metal or semimetal, for example, Zn, Cu, nickel, Cr, germanium, Se, Au, Ag, aluminum, etc., can be used further. moreover, the thing for which a metal, for example, aluminum, Au, Ag, etc., the organic thin film which has metallic luster, for example, methine dye, a xanthene system color, etc. can be mentioned to the purpose of **, and ultraviolet-rays hardening resin, heat-curing resin, thermoplastics, etc. are used to the purpose of ** and ** — things are made. As thickness of an under-coating layer, 0.01–30-micrometer 0.05–10 micrometers are preferably suitable.

[0047] A metallic reflective layer metallic reflective layer has the point of a reflection factor and productivity to most desirable Au, Ag, and aluminum, although a metal, semimetal, etc. from which a high reflection factor is obtained alone and which are hard to be corroded are mentioned and Au, Ag, Cr, nickel, aluminum, Fe, Sn, etc. are mentioned as an example of an ingredient, and these metals and semimetal may be used independently and are good also as two sorts of alloys. Vacuum evaporation, sputtering, etc. are mentioned as a film forming method, and 50–5000Å is 100–3000Å preferably as thickness.

[0048] A protective layer, a substrate side rebound ace court layer protective layer, and a substrate side rebound ace court layer are used for the purpose of improvement in the preservation stability of ** recording layer (reflective absorption layer) which protects ** recording layer (reflective absorption layer) from a blemish, dust, dirt, etc., improvement in ** reflection factor, etc. To these purposes, the ingredient shown in said under-coating layer can be used. Moreover, as an inorganic material, SiO, SiO₂, etc. can be used and heat softening properties, such as polymethyl acrylate, a polycarbonate, an epoxy resin, polystyrene, polyester resin, vinyl resin, a cellulose, aliphatic hydrocarbon resin, natural rubber, styrene butadiene resins, chloroprene rubber, a wax, an alkyd resin, drying oil, and rosin, and thermofusion nature resin can also be used as an organic material. It is ultraviolet-rays hardening resin which was excellent in productivity as most desirable example among the above-mentioned ingredients. 0.01–30-micrometer 0.05–10 micrometers are preferably suitable for the thickness of a protective layer or a substrate side rebound ace court layer. Said under-coating layer, a protective layer, and a substrate side rebound ace court layer can be made to contain a stabilizer, a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc. like the case of a recording layer in this invention.

[0049] a glue line — a transparent high molecular compound can be used. Especially a desirable thing is hot melt mold (thermofusion mold) adhesives, ultraviolet curing mold adhesives, or adhesion material in this invention. Ultraviolet curing mold adhesives are adhesives which a radical polymerization starts and hardens by UV irradiation. Generally the presentation consists of (1) acrylic oligomer, (2) acrylic monomer, a (3) photopolymerization initiator, and (4) polymerization inhibitor, oligomer is a polyester system, a polyurethane system, epoxy system acrylic ester, etc., and a photopolymerization initiator can use a benzophenone, the benzoin ether, etc. Adhesive strength discovers [the thermoplastics of an ordinary temperature solid-state] hot melt adhesive by the physical change of thermofusion and cooling solidification to liquid glue hardening by solvent vaporization or the reaction, and adhesive strength being discovered. EVA, a polyester system, a polyamide system, a polyurethane system, etc. can be used for hot melt adhesive. Adhesion material has viscoelasticity in ordinary temperature, and pastes it up strongly to both an adherend and a base material, and after adhesion has cohesive force for a long period of time. Polyvinyl ether, a polyisobutylene, SBR, isobutylene isoprene rubber, chloroprene rubber, a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, chlorinated rubber, a polyvinyl butyral, etc. can be used as adhesion material.

[0050]

[Example] Hereafter, the example of this invention is shown. However, this invention is not limited to these examples.

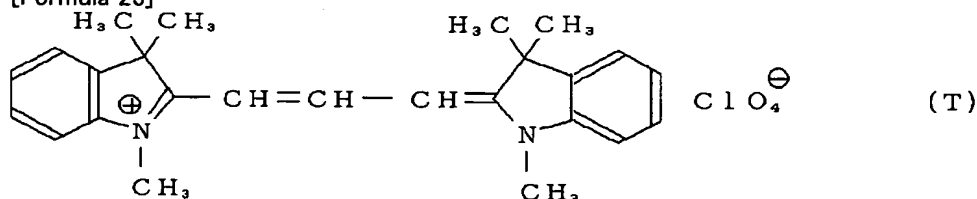
[0051] On example 1 thickness and a 0.6mm injection-molding polycarbonate substrate, a depth of 760Å, The half-value width of 0.25 micrometers and a track pitch 0.65micrometer guide rail are formed in an acrylic photopolymer. On this substrate, spinner spreading of 2 of compound No.6; 2', and the 2"-trifluoro ethanol solution is carried out. The recording layer with a thickness of 450Å was formed, this recording layer was ****ed inside and the smooth injection-molding polycarbonate plate with a thickness [other] of 0.6mm was used as the lamination record medium at the Ayr sandwich structure.

[0052] No.8, and 14, 19 and 21 were used instead of compound No.6 in the two to example 5 example 1, and the record medium was formed completely like the example 1.

[0053] six to example 8 example 1 — a recording layer — compound No.6 and metal complex compound No. — weight ratio:1 / 0.3 mixing distribution of 2, 8, and the example 103 of an aminium compound were carried out, it formed, and others formed the record medium completely like the example 1.

[0054] The record medium was formed completely like the example 1 in the example of comparison 1 example 1 except having used the compound shown below instead of compound No.6. The following compound (T) is coloring matter currently used for CD-R.

[Formula 23]



[0055] The evaluation trial was performed for the record medium of said examples 1–8 and the example 1 of a

comparison on condition that the following, and the result was shown in the following table 16.

<record conditions> — laser oscillation wavelength: — 430nm record frequency: — 4.4MHz record linear velocity: — 3.0 m/sec <playback condition> laser oscillation wavelength: — 430nm re-power: — continuation light scanning bandwidth [of 0.5–0.7mW]: — light-proof [30kHz <light-proof test-condition>] test: — 40,000Lux, Xe light, and 20 hour continuous irradiation preservation test: 85 degree C 85% 720-hour neglect [0056]

[Table 16]

	初 期 値		耐光テスト後		保存テスト後	
	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例 1	19	49	15	44	17	47
実施例 2	20	49	16	46	18	47
実施例 3	20	49	17	45	17	46
実施例 4	19	48	16	44	17	45
実施例 5	19	49	16	46	18	47
実施例 6	19	49	17	46	17	47
実施例 7	19	48	17	46	17	47
実施例 8	18	48	17	46	16	46
比較例 1	14	42	7	測定不能	12	40

[0057] On an injection-molding polycarbonate substrate with an example 9 thickness of 0.6mm, a depth of 1000A, The half-value width of 0.25 micrometers and a track pitch 0.65micrometer guide rail are formed in an acrylic photopolymer. On this substrate, spinner spreading of the liquid which dissolved example No. of compound 1 in the mixed solution of a methylcyclohexane, 2-methoxyethanol, a methyl ethyl ketone, and a tetrahydrofuran is carried out, and an organic-coloring-matter layer with a thickness of 580A is formed. Subsequently The reflecting layer of 2000A of gold was prepared by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared in the acrylic photopolymer on it, the polycarbonate substrate with a thickness [other] of 0.6mm was carried out inside, was stuck, and it considered as the record medium.

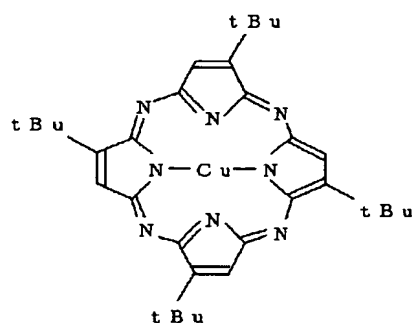
[0058] In the ten to example 13 example 9, instead of compound No.1, compound No.13, and 16, 17 and 24 were used and the record medium was obtained completely like the example 9, respectively.

[0059] 14 to example 16 example 9 — a recording layer — compound No.4 — metal complex compound No. — weight ratio: 1 / 0.3 mixing distribution of 13, 22, and the example 116 of an aminium compound were carried out, it formed, and others formed the record medium completely like the example 1.

[0060] In the example of comparison 2 example 9, as an organic thin film, the compound (T) of the example 1 of a comparison was used instead of compound No.1, and it considered as the record medium.

[0061] In the example of comparison 3 example 9, as an organic thin film, the bottom-type (U) compound was used instead of compound No.1, and it considered as the record medium. A bottom-type (U) compound is coloring matter currently used for CD-R.

[Formula 24]



(U)

[0062] <record conditions> — laser oscillation wavelength: — 430nm record frequency: — 4.4MHz record linear velocity: — 2.7 m/sec <playback condition> laser oscillation wavelength: — 430nm playback power: — continuation light scanning bandwidth [of 0.5–0.7mW]: — 30kHz [0063] The evaluation result of said examples 9–16 and the examples 2–3 of a comparison is shown in the following table 17.

[0064]

[Table 17]

	初 期 値		耐光テスト後	
	反射率(%)	C/N (dB)	反射率(%)	C/N (dB)
実施例 9	6 3	5 2	6 0	4 7
実施例10	6 2	5 0	6 0	4 8
実施例11	6 4	5 1	6 1	4 8
実施例12	6 4	5 2	6 0	4 7
実施例13	6 4	5 2	6 0	4 7
実施例14	6 3	5 2	6 2	5 0
実施例15	6 2	5 0	6 2	5 0
実施例16	6 2	4 9	6 2	4 9
比較例 2	7	測定不能	7	測定不能
比較例 3	1 1	3 8	1 0	3 2

[0065] On an injection-molding polycarbonate substrate with an example 17 thickness of 0.6mm, a depth of 760A, The half-value width of 0.38 micrometers and a track pitch 0.8micrometer guide rail are formed in an acrylic photopolymer. On this substrate, compound No.1 and compound No.8 of the example 1 of a comparison are mixed by the weight ratio 0.6:1. Spinner spreading of the liquid which dissolved this in a methylcyclohexane, 2-methoxyethanol, the methyl ethyl ketone, and the tetrahydrofuran mixed solvent is carried out, and an organic-coloring-matter layer with a thickness of 650A is formed. Subsequently The reflecting layer of 1500A of silver was formed by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared by the acrylic photopolymer on it, this recording layer was carried out inside and the smooth injection-molding polycarbonate plate with a thickness [other] of 0.6mm was used as the lamination record medium.

[0066] 18 to example 19 example 17 — a recording layer — instead of [of compound No.1] — respectively — No. — the record medium was obtained completely like the example 17 except having used 17 and 24.

[0067] The record medium was obtained completely like the example 17 in the example 20 example 17 except having used the compound (U) of No.24 and the example 3 of a comparison for the recording layer instead of the compound

(T) of compound No.1 and the example 1 of a comparison, respectively.

[0068] Only the compound of the type before the example 1 of a comparison (T) obtained the record medium for the organic recording layer like the example 17 only as a compound of the type before the example 3 of a comparison (U) in the four to example of comparison 5 example 17, respectively.

[0069] It records on the record medium of said examples 17-20 and the examples 4-5 of a comparison by the laser oscillation wavelength of 635nm, and record linear velocity 3.0 m/sec, and reproduces with continuation light (the laser oscillation wavelength of 650nm and 430nm, and playback power:0.5-0.7mW), and the continuation light of scanning bandwidth:30kHz semiconductor laser, and the result is shown in the following table 18.

[0070]

[Table 18]

	発振波長 635nm レーザ		発振波長 430nm レーザ	
	反射率(%)	C/N (dB)	反射率(%)	C/N (dB)
実施例17	65	55	16	46
実施例18	65	55	14	44
実施例19	66	56	16	46
実施例20	67	56	15	45
比較例 4	71	60	7	再生不能
比較例 5	70	59	10	32

[0071]

[Effect] Before using it by this invention, coating by spreading is possible for a formula (1) and/or (2) compounds, and it is the thing excellent in lightfastness and preservation stability, and the optical information record medium using this compound can offer the high density optical disk corresponding to the blue laser which suits industrially. The optical information record medium which could record, could be reproduced by the laser beam of a wavelength region 550nm or less by claim 1, and was excellent in lightfastness and preservation stability can be offered. Even if it can use it as a DVD-R in a present condition system with the record medium of claim 2 and becomes a next-generation high density light disc system corresponding to blue laser, a refreshable information record medium can offer the recorded information. Claim 3 is the optimal configuration of the record medium of claims 1 and 2, and a high-definition signal property becomes recordable. The high-reliability optical recording medium which raised lightfastness can be offered by claims 4 and 5. By claim 6, it becomes the high density record corresponding to blue laser, and reproducible. Even if it could use it as a DVD-R in a present condition system and became a next-generation high density light disc system by claim 7, it became refreshable record and reproducible about the recorded information.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-78239

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

B41M 5/26

B41M 5/26

Y

G11B 7/00

G11B 7/00

Q

7/24

516

7/24

516

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全23頁)

(21) 出願番号

特願平9-259241

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月8日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 笹 登

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 戸村 辰也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 井理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体および該光記録媒体を用いた光記録再生方法

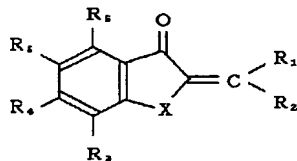
(57) 【要約】

【課題】 短波長に発振波長を有する青色半導体レーザーを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な有機溶剤に対する溶解性が高く、耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体用の記録材料、及び現状のDVDシステムで記録、再生が可能で、かつ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは可能なDVD-R記録媒体の記録材料、および該記録材料を用いた記録再生方法

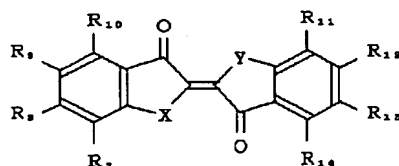
の提供。

【解決手段】 基板上に直接又は下引き層を介し少なくとも記録層を設けてなる光記録媒体において、記録層が下記構造式(1)および/または(2)で示される化合物を少なくとも1種含有してなることを特徴とする光記録媒体。

【化1】



(1)



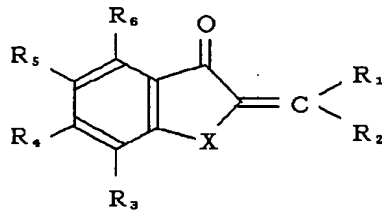
(2)

1

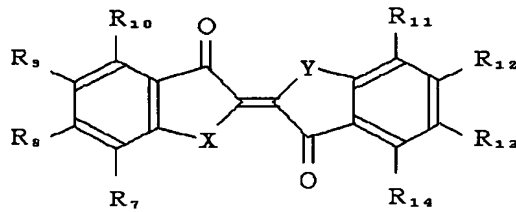
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に直接又は下引き層を介し少なくとも記録層を設けてなる光記録媒体において、記録層が下記構造式(1)および/または(2)で示される化合



(1)



(2)

【式中、R₁は水素原子もしくは置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基、R₂は置換基を有していても良いアリール基をそれぞれ表わす。R₃、R₄、R₅、R₆は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、置換基を有していても良いアリール基、アミノ基および置換基を有していても良いアルキルアミノ基よりなる群から選ばれたものを表わす。R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、置換基を有していても良いアリール基、アミノ基および置換基を有していても良いアルキルアミノ基よりなる群から選ばれたものを表わす。X、Yは酸素または硫黄を表わす。】

【請求項2】 記録層が前式(1)および/または(2)で示される化合物と400～550nmに最大吸収波長を有する色素との混合層からなるものである請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 500～650nmに最大吸収波長を有する色素がトリメチンのシアニン色素、ポルフィラジン色素およびアゾ金属キレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の色素である請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 記録層が該記録材料と該記録材料よりも長波長域に吸収能を有し、記録再生波長域に吸収能を有さない金属錯体との混合層からなる請求項1、2または3記載の光記録媒体。

物を少なくとも1種含有してなることを特徴とする光記録媒体。

【化1】

【請求項5】 記録層が該記録材料と該記録材料よりも長波長域に吸収能を有し、記録再生波長域に吸収能を有さないアミニウム色素、イモニウム色素またはジイモニウム色素との混合層からなる請求項1、2または3記載の光記録媒体。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の光記録媒体の記録の再生を、400～550nmの再生波長で行うことを特徴とする記録の再生方法。

【請求項7】 請求項1、2、3、4または5記載の光記録媒体を630～650nmの記録波長で記録、また、630～685nmおよび400～550nmの再生波長で再生することを特徴とする記録再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 基板上に反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク(CD)規格に対応した記録可能なCD(CD-R)が商品化されている。記録層に波長770～830nmのレーザー光を照射し、記録層に物理あるいは化学的な変化を起こし、反射光を検出することにより、情報を記録再生する。最近、より短波長の半導体レーザーの開発がすすみ、波長630～685nmの赤色半導体レーザーが実用化され、記録再生用レーザーの短波長化によりビーム径をより小さくすることが可能で、より高密度の光記録媒体(DVD-R)が実用化されはじめた。本発明は、さらに高密度に記録再生が可能な波長400～550nmを用いる青色レーザー対応の高密度光記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来技術】

1. データ用追記型ディスク(WORM)の従来技術
(1) シアニン色素を記録材料として用いたもの

特開昭57-82093 特開昭58-56892
 特開昭58-112790 特開昭58-11498
 9
 特開昭59-85791 特開昭60-83236
 特開昭60-89842 特開昭61-25886
 (2) フタロシアニン色素を記録材料として用いたもの
 特開昭61-150243 特開昭61-17728
 7
 特開昭61-154888 特開昭61-24609
 1
 特開昭62-39286 特開昭63-37791
 特開昭63-39888

2. 追記型コンパクトディスク(CD-R)の従来技術

(1) シアニン色素/金属反射層を記録材料として用いたもの

特開平1-159842 特開平2-42652
 特開平2-13656 特開平2-168446
 (2) フタロシアニン色素を記録材料として用いたもの
 特開平1-176585 特開平3-215466
 特開平4-113886 特開平4-226390
 特開平5-1272 特開平5-171052
 特開平5-116456 特開平5-69860
 特開平5-139044

(3) アゾ金属キレート色素を記録材料として用いたもの

特開平4-46186 特開平4-141489
 特開平4-361088 特開平5-279580

3. 大容量追記型コンパクトディスク(DVD-R)の従来技術

・シアニン色素/金属反射層を記録材料として用いたもの 30

PIONEER R&D vol. 6 No. 2: DVD-Recordableの開発、DVD-R色素ディスクの基礎開発

4. その他の色素/金属反射層を記録材料として用いたもの

特開平8-169182 特開平8-209012
 特開平8-283263 特開平9-58130

【0003】5. 現在パーソナルコンピュータのデータストレージメディアとして、いくつものリムーバブルディスクが登場している。これらのなかでも、過去のFDDがそうであったように、CD-ROMが1つの地位を完全に確立し、ほとんどのパーソナルコンピュータにCD-ROMドライブが標準搭載されつつある。そしてこのCD-ROM系メディアに対する互換性ということが、リムーバブルメディアとしての差別化要件の1つにさえなっている。例えばCD系の追記型メディアである、いわゆるCD-RはCD-ROMで再生できるようにするため、未記録状態で60~70%以上の反射率を有し、かつ記録により反射率を低下させることで記録を 50

行えるようにしている。この互換性により、CD-Rに記録した情報をCD-ROMドライブで読みだすことができるわけである。この追記が可能なCD-Rも従来オーディオ用などのプロユースであったものが、ドライブ価格の低下や互換性の高さから、データ配布用、ソフト作製用や一般のリムーバブルメディアと同様なデータ保存用のメディアとしても近年その需要が高まってきている。

【0004】6. 従来から640MBの容量を持つCD 1枚でも74分のデジタル映像を蓄積することができる(ビデオCD)。このビデオCDには、MPEG1という映像の圧縮・符号化の技術が使われているが、再生時間は短く、また映像の画面解像度は通常のテレビ画像の半分である。CDの規格は音楽用のデジタル蓄積メディアとして誕生しているため、容量とデータ転送速度からデジタル映像蓄積用には適していない。そこで登場したのがDVDであり、1本の映画をテレビ並の品質でCDと同じサイズで再生を可能とする。この次世代のDVDはマルチメディアのキーテクノロジーとして期待を集めている。このDVDメディアにあっても先のCDがそうであったように、ユーザが1回だけ情報を書き込める追記型メディア(DVD-R)や書き換えが可能な(DVD-RAM)等の開発が望まれており、現在実用化されつつある。追記型光ディスクのさらなる大容量化への流れは必須である。半導体レーザーの短波長化への流れは急で、400~550nmの実用化の目途が立った現在、それに対応できる記録材開発も急務であるが、従来メディアで実用化されてきた記録材料では光学特性上波長に対応できず、新たな材料開発が必要となってきた。 20

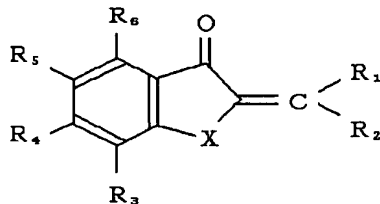
【0005】7. しかしながら現在開発されている大容量追記型光ディスクシステム(DVD-R)では、使用レーザーの発振波長が630~685nmにあり、記録体は上記波長で記録、再生が可能なように設定されている。今後、情報量の増大に伴ない、記録媒体の大容量化への流れは必須である。従って記録、再生に用いるレーザー波長が短波長化することも必然的に起こってることが容易に予想される。しかしながら、有機溶剤に対する溶解性が高く、耐光性、保存安定性に優れ550nm以下のレーザーを用いた光ピックアップで記録、再生が可能な記録材料は、今だ開発されていないのが現状である。

【0006】8. 現在のDVDディスクシステムは、使用レーザーの発振波長が630~685nmで、記録、再生が行なえるように構成されている。このシステムも上記同様に、大容量化、記録、再生波長の短波長化は必須である。現在のDVD-ROMは、基板自体の凹凸上にAlがコーティングしてあり、Alの反射率の波長依存性が小さいため、将来、レーザー波長が短波長化されても再生は可能である。しかしながら、DVD-Rは記録層に500nm~650nmに最大吸収波長を有する色素 50

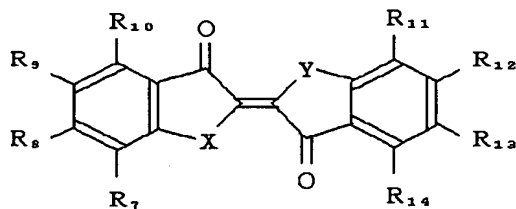
を用い、その光学定数及び膜厚構成から630nm～685nmに高い反射率が得られる様に設定してあるため、550nm以下の波長域では反射率は極めて低く、レーザ波長の短波長化に対応できず現在のDVD-Rシステムで記録、再生している情報が、将来のシステムでは再生出来ない事態を招く。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記DVDシステムに比べて、短波長に発振波長を有する青色半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な有機溶剤に対する溶解性が高く、耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体用の記録材料、及び現状のDVDシステムで記録、再生が可能で、かつ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは可能なDVD-R記録媒体の記録材料、および該記録材料を用いた記録再生方法を提供することを目的とする。



(1)



(2)

【式中、R₁は水素原子もしくは置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基、R₂は置換基を有していても良いアリール基をそれぞれ表わす。R₃、R₄、R₅、R₆は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、置換基を有していても良いアリール基、アミノ基および置換基を有していても良いアルキルアミノ基よりなる群から選ばれたものを表わす。R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、置換基を有していても良いアリール基、アミノ基および置換基を有していても良いアルキルアミノ基よりなる群から選ばれたものを表わす。X、Yは酸素または硫黄を表わす。】

【0010】本発明の光記録媒体の構成としては図1に示す追記型光ディスクの構成(図1を2枚貼り合わせた

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、特定の構造を有する色素を主成分とする記録層とすることにより、発振波長550nm以下の半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能なことを見出し、さらに本発明の化合物と現在のDVD-R用記録材料として用いられている有機色素と混合して用いることにより、現DVDシステムで記録再生ができ、かつ、上記青色レーザ対応高密度光ディスクシステムでも再生可能なことを見出し本発明に至った。

【0009】本発明の光記録媒体の記録層に用いる有機色素化合物としては、下記一般式(1)および/または(2)で表わされるものが挙げられる。

【化2】

いわゆるエアーサンドイッチ構造としても良く、密着貼り合わせ構造としても良い)、図2に示す高反射率構造(CD-R構造としても良く、密着貼り合わせ構造としても良い)、あるいは図3に示す2枚の基板間に記録層を設ける構造(DVD-R構造)としても良い。

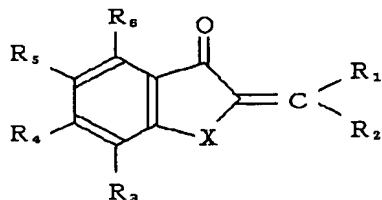
【0011】以下、本発明の光記録媒体の構成、およびその構成部材について詳細に説明する。

記録層

記録層は、レーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせ、その変化により情報を記録するものであって、この記録層中には本発明の前記一般式(1)および/または(2)で示される化合物を少なくとも1種含有していることが必要で、記録層の形成に当たって2種以上の組み合わせで用いても良い。さらに、本発明の上記色素は、光学特性、記録感度、信号特性などの向上の目的で他の有機色素及び金属、金属化合物と混合又は積層化して用いても良い。有機色素の例としては、ポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ピリリウム系、ナフト

キノン系、アントラキノン系（インダンスレン系）、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料及び、金属錯体化合物などが挙げられる。

【0012】特に前記一般式（1）および／または（2）の色素を含有する記録材料、あるいは前記一般式（1）および／または（2）の色素と500～650nmに最大吸収波長を有する色素を含有する記録材料に、該記録材料よりも長波長域に吸収能を有し、記録再生波



(1)

【0014】

【表1】

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
1	H	Ph	H	H	H	H	S
2	H	Ph	Cl	H	H	H	S
3	H	3OMe 4OH-Ph	H	H	I	H	S
4	H	2Cl-Ph	H	H	CF ₃	H	S
5	H	Ph	OCH ₃	H	CH ₃	H	S
6	H	4Me-Ph	H	H	CH ₃	H	S
7	H	Ph	H	H	NO ₂	H	S
8	H	2F-Ph	H	H	NO ₂	H	S
9	H	Ph	OEt	H	H	H	S

【0015】

【表2】

長域に吸収能を持たない金属錯体、アミニウム色素、イモニウム色素またはジイモニウム色素を混合すると、耐光性が向上するので好ましい。

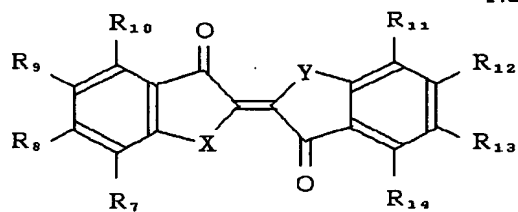
【0013】以下に本発明で使用される下記一般式（1）および（2）に相当する具体的化合物として、下記化合物No. 1～32を示す。ただし、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【化3】

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
10	H	Ph	H	H	Cl	H	O
11	H	2Cl-Ph	OCH ₃	H	NEt ₂	H	O
12	CH ₃	Ph	Cl	H	H	H	S
13	CH ₃	Ph	H	H	OCH ₃	H	S
14	CH ₃	Ph	H	H	COOEt	H	S
15	CH ₃	Ph	H	H	C ₄ H ₉	H	S
16	CH ₃	Ph	H	H	NEt ₂	H	O
17	CH ₃	2Cl-Ph	H	H	H	H	S
18	C ₃ H ₇	Ph	Cl	H	H	H	S
19	C ₃ H ₇	Ph	H	H	H	H	S
20	C ₃ H ₇	2Cl-Ph	H	H	H	H	O

【0016】

【化4】



(2)

【0017】

【表3】

化合物No.	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
21	H	H	H	H
22	F	H	H	H
23	H	H	tBu	H
24	Cl	H	H	H
25	Et	H	Cl	H
26	OBu	H	H	H

【0018】

50 【表4】

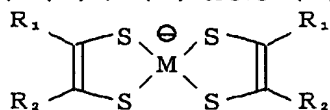
化合物No.	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
2 7	C l	H	H	H
2 8	H	H	CH ₃	H
2 9	OMe ₃	H	H	H
3 0	H	H	CH ₃	H
3 1	OBu	H	H	H
3 2	OMe ₃	H	H	H

【 0 0 1 9 】

【表 5】

化合物No.	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	X	Y
2 1	H	H	H	H	S	S
2 2	F	H	H	H	S	S
2 3	H	H	t Bu	H	S	S
2 4	C l	H	H	H	S	S
2 5	E t	H	C l	H	S	S
2 6	OBu	H	H	H	S	S
2 7	C l	H	H	H	S	O
2 8	H	H	CH ₃	H	S	O
2 9	OMe ₃	H	H	H	S	O
3 0	H	H	CH ₃	H	O	O
3 1	H	H	H	H	O	O
3 2	OMe ₃	H	H	H	O	O

【 0 0 2 0 】 前記金属錯体としては、例えば下式
 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、
 (G)、(H)、(I)、(J)、(K) および (L)



で示される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1
 種のものが挙げられる。

【化 5】

(A)

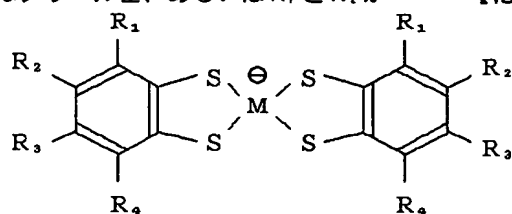
13

14

〔式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基、あるいは R_1 と R_2 が

結合して複素環基を表わす。〕

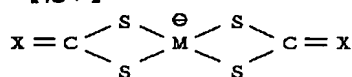
【化6】



(B)

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子、直接または2個の連結基を介して間接的に結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合して形成した複素環基を表わす。〕

【化7】

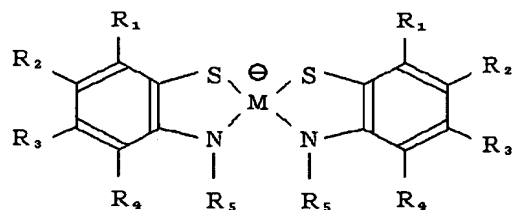


(C)

〔式中、 X は S または CR_1R_2 を表わす。前記 R_1 、 R_2 は CN 、 COR_3 、 $COOR_4$ 、 $CONR_5R_6$ もしくは SO_2R_7 、または互いに結合して5員環もしくは6員環を形成するに必要な原子群を表わす。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基を表わす。〕

【0021】

【化8】

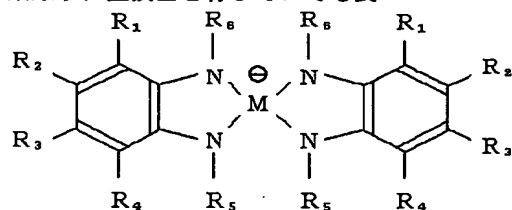


(D)

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子、直接または2個の連結基を介して間接的に結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素環基を表わす。 R_5 は水素原子、置換基を有していても良

いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、アシル基、カルボキシル基もしくはスルホン基を表わす。〕

【化9】

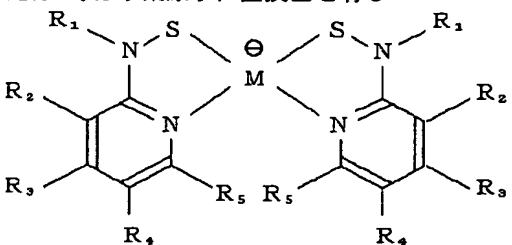


(E)

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子、直接または2個の連結基を介して間接的に結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素環残基を表わす。 R_5 または R_6 は水素原子、置換基を有し

ていても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、アシル基、カルボニル基もしくはスルホン基を表わす。〕

【化10】



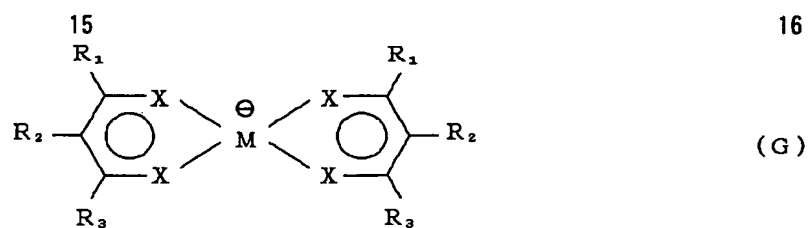
(F)

〔式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い

アルキル基もしくはアリール基を表わす。〕

【0022】

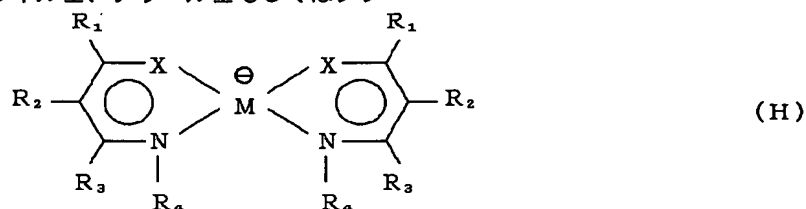
【化11】



〔式中、XはOまたはS、R₁、R₂、R₃は直接、オキシ基、チオ基またはアミノ基を介して結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシク

ロアルキル基を表わす。〕

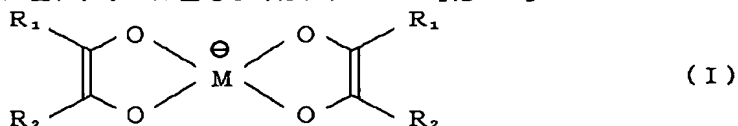
【化12】



〔式中、XはOまたはS、R₁、R₂、R₃は直接、オキシ基、チオ基またはアミノ基を介して結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシク

ロアルキル基、R₄は置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基を表わす。〕

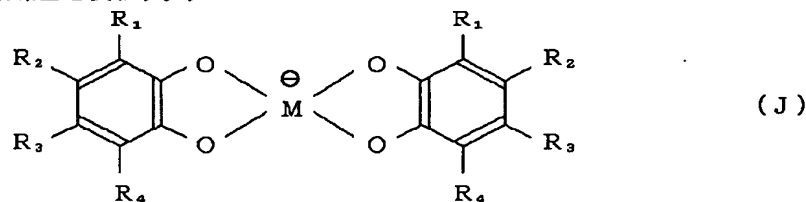
【化13】



〔式中、R₁、R₂は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基、あるいはR₁とR₂とが互いに結合した複素環基を表わす。〕

【0023】

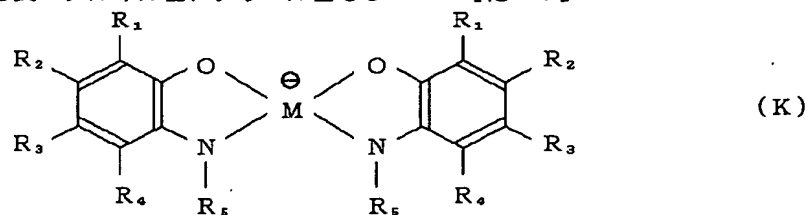
【化14】



〔式中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、ハロゲン原子、直接または2価の連結基を介して間接的に結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もし

くはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素環基を表わす。〕

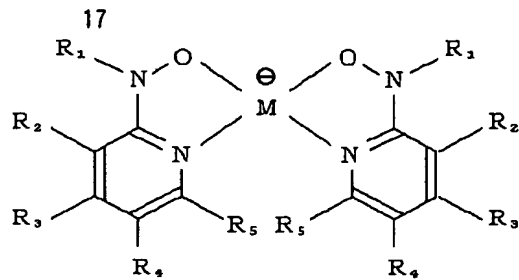
【化15】



〔式中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、ハロゲン原子、直接または2価の連結基を介して間接的に結合する置換基を有していても良いアルキル基、アリール基もしくはシクロアルキル基、あるいは互いに結合した複素環基を表わす。R₅は水素原子、置換基を有していても良

いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、アシル基、カルボキシル基もしくはスルホニル基を表わす。〕

【化16】



(L)

〔式中、R₁は置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良いアルキル基もしくはアリール基を表わす。〕

前記各式において、MはNi、Pd、Pt、Cu、Co等の遷移金属を表わし、電荷を持って、カチオンと塩を

形成してもよく、さらにはMの上下に他の配位子が結合していてもよい。

【0024】前記金属錯体の具体例を下表に示す。表中、Phはフェニル基を表わす。

【表6】

金属錯体 No.	該当構造	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	(A)	Ph	Ph	—	—
2	(A)	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—	—
3	(B)	Cl	H	Cl	Cl
4	(B)	H	OCH ₃	H	H
5	(C)	—	—	—	—
6	(C)	—	—	—	—
7	(D)	H	OCH ₃	H	H
8	(D)	H	H	H	H
9	(D)	H	CH ₃	H	H
10	(E)	H	H	H	H
11	(E)	H	OCH ₃	H	H

【0025】

40 【表7】

金属錯体 No.	該当構造	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1 2	(F)	C ₂ H ₅	H	H	H
1 3	(F)	C ₂ H ₅	H	H	H
1 4	(G)	H	H	H	—
1 5	(G)	H	H	H	—
1 6	(G)	H	Ph	H	—
1 7	(H)	H	H	H	H
1 8	(H)	H	H	H	H
1 9	(I)	Ph	Ph	—	—
2 0	(J)	H	H	H	H
2 1	(J)	H	OCH ₃	H	H
2 2	(K)	H	H	H	H

【0 0 2 6】

【表 8】

金属錯体 No.	該当構造	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
2 3	(K)	H	H	H	H
2 4	(K)	H	CH ₃	H	H
2 5	(L)	CH ₃	CH ₃	H	H

【0 0 2 7】

【表 9】

金属錯体 No.	該当構造	R ₆	R ₆	X	M	カチオン
1	(A)	—	—	—	Cu	NBu ₄
2	(A)	—	—	—	Ni	—
3	(B)	—	—	—	Ni	NBu ₄
4	(B)	—	—	—	Cu	—
5	(C)	—	—	O	Co	NBu ₄
6	(C)	—	—	S	Ni	CN
7	(D)	CH ₂ CO O C ₂ H ₅	—	—	Pd	NBu ₄
8	(D)	CH ₃	—	—	Ni	PBu ₄
9	(D)	CH ₃	—	—	Pt	NAm ₄
10	(E)	CH ₃	CH ₃	—	Ni	NBu ₄

【0028】

【表10】

金属錯体 No.	該当構造	R ₅	R ₆	X	M	カチオン
1 1	(E)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	P t	N E t ₄
1 2	(F)	H	-	-	P d	N B u ₄
1 3	(F)	H	-	-	C u	N O c t ₄
1 4	(G)	-	-	O	C u	N B u ₄
1 5	(G)	-	-	O	N i	P B u ₄
1 6	(G)	-	-	S	N i	N O c t ₄
1 7	(H)	-	-	O	N i	N B u ₄
1 8	(H)	-	-	S	N i	P E t ₄
1 9	(I)	-	-	-	P d	N B u ₄
2 0	(J)	-	-	-	N i	N B u ₄
2 1	(J)	-	-	-	N i	P E t ₄

【 0 0 2 9 】

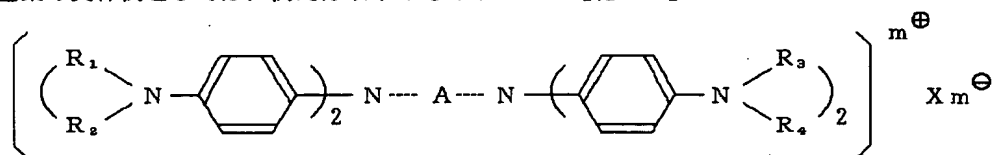
【表 1 1】

金属錯体 No.	該当構造	R ₅	R ₆	X	M	カチオン
2 2	(K)	CH ₃	-	-	N i	N B u ₄
2 3	(K)	C ₄ H ₉	-	-	N i	P B u ₄
2 4	(K)	C ₄ H ₉	-	-	C u	N O c t ₄
2 5	(L)	H	-	-	P d	N B u ₄

【 0 0 3 0 】 アミニウム色素、イモニウム色素またはジ 40 挙げられる。

イモニウム色素の具体例としては、例えば以下のものが

【化 1 7】



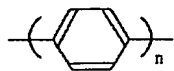
(Q)

〔式中、R₁、R₂、R₃、R₄は同じかまたは異なってもよく、それぞれ水素または置換もしくは未置換のアルキル基を表わし、Xは酸アニオンを表わし、mは1ま

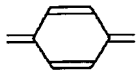
たは2である。Aは下式 (R)、またはmが2の場合には下式 (S) で表わされる基である。式 (R) のnは1または2である。また、すべての芳香族環は低級アルキ

ル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子または水酸基によって置換されていても良い。]

【化 1 8】



(R)



(S)

【0 0 3 1】前記アルミニウム、イモニウム、ジイモニウム化合物の具体例を下記に示す。下表中、Z₁は前式(R)の基、Z₂は前式(S)の基をそれぞれ示す。

【0 0 3 2】

【表 1 2】

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
1 0 1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 0 2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 0 3	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
1 0 4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
1 0 5	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
1 0 6	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇
1 0 7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 0 8	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃
1 0 9	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃
1 1 0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 1 1	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇

【0 0 3 3】

【表 1 3】

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
1 1 2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 1 3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1 1 4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
1 1 5	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇
1 1 6	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
1 1 7	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃

【0034】

【表14】

化合物 No.	R ₄	A	X	m
1 0 1	C ₂ H ₅	Z 1、n=2	ClO ₄	1
1 0 2	C ₂ H ₅	Z 1、n=1	SbF ₆	1
1 0 3	C ₃ H ₇	Z 1、n=1	Br	1
1 0 4	C ₃ H ₇	Z 1、n=2	PF ₆	1
1 0 5	C ₄ H ₉	Z 1、n=1	ClO ₄	1
1 0 6	H	Z 1、n=1	ClO ₄	1
1 0 7	C ₂ H ₅	Z 1、n=2	Cl	1
1 0 8	H	Z 1、n=1	SbF ₆	1
1 0 9	H	Z 1、n=1	ClO ₄	1
1 1 0	C ₂ H ₅	Z 1、n=1	SbF ₆	1
1 1 1	C ₃ H ₇	Z 1、n=2	ClO ₄	1

【0035】

【表15】

化合物 No.	R ₄	A	X	m
1 1 2	C ₂ H ₅	Z 2	P F ₆	2
1 1 3	C ₂ H ₅	Z 2	C l O ₄	2
1 1 4	C ₃ H ₇	Z 2	S b F ₆	2
1 1 5	H	Z 2	A s F ₆	2
1 1 6	C ₄ H ₉	Z 2	I	2
1 1 7	H	Z 2	C l O ₄	2

【0036】金属、金属化合物の例としてはIn、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO₂、SnO、As、Cd、などが挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用いることができる。特に500nm～650nmに吸収最大波長を有する色素と本発明の色素を混合することにより、現在のDVDシステムで記録、再生が可能で、かつ青色レーザで再生可能なDVD-R媒体を構成することができる。さらに、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の材料もしくはシランカップリング剤などを分散混合しても良いし、特性改良の目的で安定剤（例えば遷移金属錯体）、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを一緒に用いることができる。

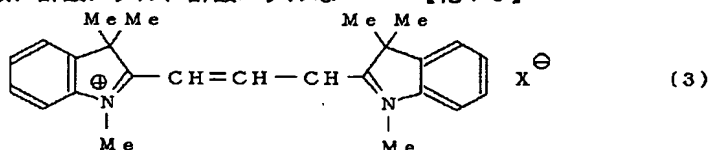
【0037】記録層の形成方法としては蒸着、スパッタリング、CVDまたは溶剤塗布などの通常の手段によって行うことができる。塗布法を用いる場合には上記染料などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング及び、スピンコーティングなどの慣用のコーティング法によって行うことが出来る。用いられる有機溶媒としては一般にメタノール、エタノール、イソプロパノール、などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、などのケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルな

どのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、などの芳香族類、メトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセロソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。記録層の膜厚は100Å～10μm、好ましくは200Å～2000Åが適当である。

【0038】500nm～650nmに吸収最大波長を有する色素と本発明の色素を混合することにより、現在のDVDシステムで記録、再生が可能で、かつ青色レーザで再生可能なDVD-R媒体を構成する場合、前式（1）および/または（2）の色素と500nm～650nmに吸収最大波長を有する色素との混合比は、前式（1）および/または（2）の色素/500nm～650nmに吸収最大波長を有する色素＝10/100～90/100、好ましくは40/100～20/100であり記録層の厚みとしては300Å～3μm、好ましくは400Å～2000Åである。

【0039】本発明において、500nm～650nmに吸収最大波長を有する色素と本発明の色素を混合して青色レーザで再生可能なDVD-R媒体を構成する場合、その色素としてDVD-Rに使用可能な色素をそのまま使用することができる。500nm～650nmに吸収最大波長のある色素の好ましい例としては、以下の様なものが挙げられる。

【0040】①下式（3）で示されるシアニン色素【化19】

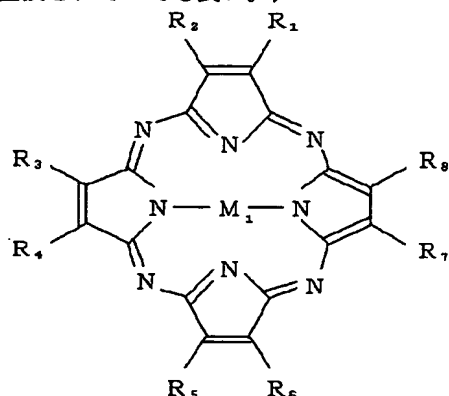


31

32

(式中、X：酸アニオン。なお、芳香環は他の芳香環と縮合されていても良く、またアルキル、ハロゲン、アルコキシ基、アシル基で置換されていても良い。)

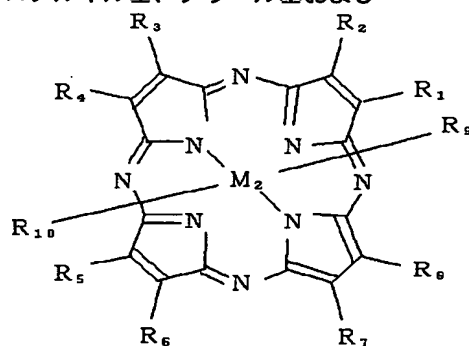
【0041】②下式(4)または(5)で示されるポルフィラジン色素
【化20】



(4)

(式中、M₁：Ni、Pd、Cu、Zn、Co、Mn、Fe、TiO、VO。R₁～R₈：それぞれ独立して、置換基を有していても良い炭素数3～12の直鎖もしくは分岐アルキル基、シクロアルキル基、アリール基および

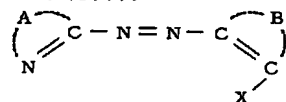
アルコキシ基よりなる群から選ばれたものを表す。)
【0042】
【化21】



(5)

(式中、M₂：Si、Ge、In、Sn。R₁～R₈：前記に同じ。R₉、R₁₀：-OSiRaRbRc、-OCORa、-OPORaRb。Ra、Rb、Rc：炭素数1～10のアルキル基、アリール基。ベンゼン環は前記X₉～X₁₂以外に置換基を有していても良く、その場合のベンゼン環の置換基は水素又はハロゲンである。)

【0043】③アゾ金属キレート化合物

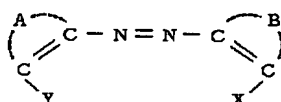


(6)

30 下式(6)および(7)で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は、2種以上であり金属の好ましい例としてはNi、Pt、Pd、Co、Cu、Znなどが挙げられる。

【0044】

【化22】



(7)

(式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒にって複素環を形成する残基を表わし、Bはそれが結合している2つの炭素原子と一緒にって芳香環又は、複素環を形成する残基を表わす。Xは活性水素を有する基を表わす。)

【0045】基板

用いる基板としては基板側より記録再生を行なう場合のみ使用レーザに対して透明でなければならず、記録層側から記録、再生を行なう場合基板は透明である必要はな

い。基板材料としては例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック又は、ガラス、セラミックあるいは、金属などを用いることができる。尚、基板の表面にトラッキング用の案内溝や、案内ピット、さらにアドレス信号などのプリフォーマットなどが形成されていても良い。

【0046】下引き層

下引き層は①接着性の向上、②水又はガスなどのバリアー、③記録層の保存安定性の向上、④反射率の向上、⑤溶剤からの基板の保護、⑥案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。①の目的に対しては高分子材料例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の高分子化合物及び、シランカップリング剤などを用いることができ、②及び③の目的に対しては上記高分子材料以外に無機化合物、例えば、 SiO 、 MgF 、 SiO_2 、 TiO 、 ZnO 、 TiN 、 SiN などがあり、さらに金属又は半金属例えば、 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Cr 、 Ge 、 Se 、 Au 、 Ag 、 Al 、などを用いることができる。又、④の目的に対しては金属、例えば、 Al 、 Au 、 Ag 等や、金属光沢を有する有機薄膜、例えば、メチン染料、キサンテン系染料などを挙げることができ、⑤、⑥の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等を用いることができる。下引き層の膜厚としては $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ が適当である。

【0047】金属反射層

金属反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属等が挙げられ、材料例としては Au 、 Ag 、 Cr 、 Ni 、 Al 、 Fe 、 Sn などが挙げられるが、反射率、生産性の点から Au 、 Ag 、 Al が最も好ましく、これらの金属、半金属は単独で使用しても良く、2種の合金としても良い。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては $50 \sim 5000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $100 \sim 3000 \text{ \AA}$ である。

【0048】保護層、基板面ハードコート層

保護層及び基板面ハードコート層は①記録層（反射吸収層）を傷、ホコリ、汚れ等から保護する、②記録層（反射吸収層）の保存安定性の向上、③反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、前記下引き層に示した材料を用いることができる。又、無機材料として、 SiO 、 SiO_2 、なども用いることができ、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレンブタジエン樹脂、クロロブレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち最も好ましい例としては生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板面ハードコート層の膜厚は $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ が適当である。本発明において、前記下引き層、保護層、及び基板面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

【0049】接着層

透明な高分子化合物が使用できる。本発明で特に好ましいのは、ホットメルト型（熱溶融型）接着剤、紫外線硬化型接着剤もしくは粘着材である。紫外線硬化型接着剤は、紫外線照射によってラジカル重合が開始して硬化する接着剤である。その組成は、一般的に（１）アクリル系オリゴマー、（２）アクリル系モノマー、（３）光重合開始剤、（４）重合禁止剤からなるもので、オリゴマーはポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系アクリル酸エステル等で、光重合開始剤はベンゾフェノン、ベンゾインエーテル等が使用できる。ホットメルト接着剤は、液状接着剤が溶剤揮散や反応によって硬化し接着力が発現するのに対し、常温固体の熱可塑性樹脂が熱溶融、冷却固化の物理変化で接着力が発現するものである。ホットメルト接着剤は、 EVA 、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系等を用いることができる。粘着材は、常温で粘弾性を持ち、被着材と基材の両方に強く接着し、接着後も長期間凝集力を持つものである。粘着材としてポリビニルエーテル、ポリイソブチレン、 SBR 、ブチルゴム、クロロブレンゴム、塩ビ-酢ビ共重合体、塩化ゴム、ポリビニルブチラール等を用いることができる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0051】実施例 1

厚さ、 0.6 mm の射出成形ポリカーボネート基板上に、深さ 760 \AA 、半値幅 $0.25 \mu\text{m}$ 、トラックピッチ $0.65 \mu\text{m}$ の案内溝をアクリル系フォトリソに形成し、該基板上に、化合物 No. 6 の 2, 2', 2''-トリフルオロエタノール溶液をスピンナー塗布し、厚さ 450 \AA の記録層を形成し、他の厚さ 0.6 mm の平滑な射出成形ポリカーボネート板を該記録層の内側にしてエア-サンドイッチ構造に貼り合わせ記録媒体とした。

【0052】実施例 2～5

実施例 1 で化合物 No. 6 の代わりに No. 8、14、19、21 を用い実施例 1 と全く同様に記録媒体を形成した。

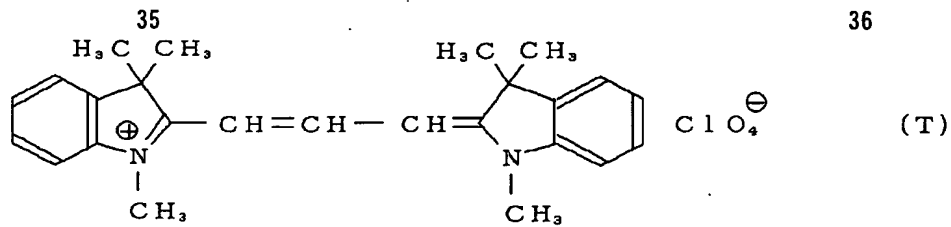
【0053】実施例 6～8

実施例 1 で記録層を化合物 No. 6 と金属錯体化合物 No. 2、8 及びアミニウム化合物例 103 を重量比：1/0.3 混合分散させて形成し他は実施例 1 と全く同様に記録媒体を形成した。

【0054】比較例 1

実施例 1 で化合物 No. 6 の代わりに、以下に示す化合物を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして記録媒体を形成した。下記化合物（T）は C-D-R に使用されている色素である。

【化 23】



【0055】前記実施例1～8および比較例1の記録媒体を下記の条件で評価試験を行ない、その結果を下記表16に示した。

〈記録条件〉

レーザ発振波長：430nm

記録周波数：4.4MHz

記録線速：3.0m/sec

〈再生条件〉

レーザ発振波長：430nm

再パワー：0.5～0.7mWの連続光

スキャニングバンド幅：30KHz

10 〈耐光テスト条件〉

耐光テスト：4万Lux、Xe光、20時間連続照射

保存テスト：85℃ 85% 720時間放置

【0056】

【表16】

	初期値		耐光テスト後		保存テスト後	
	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例1	19	49	15	44	17	47
実施例2	20	49	16	46	18	47
実施例3	20	49	17	45	17	46
実施例4	19	48	16	44	17	45
実施例5	19	49	16	46	18	47
実施例6	19	49	17	46	17	47
実施例7	19	48	17	46	17	47
実施例8	18	48	17	46	16	46
比較例1	14	42	7	測定不能	12	40

【0057】実施例9

厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、深さ1000Å、半値幅0.25μm、トラックピッチ0.65μmの案内溝をアクリル系フォトリソに形成し、該基板上に、化合物例No.1をメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランの混合溶液に溶解した液をスピンナー塗布し、厚さ580Åの有機色素層を形成し、次いで、スパッタ法により金2000Åの反射層を設け、さらにその上にアクリル系フォトリソに5μmの保護層を設け、他の厚さ0.6mmのポリカーボネート基板を内側にして貼り合わせて記録媒体とした。

【0058】実施例10～13

40 実施例9で化合物No.1の代わりにそれぞれ、化合物No.13、16、17、24を用い、実施例9と全く同様に記録媒体を得た。

【0059】実施例14～16

実施例9で記録層を化合物No.4に金属錯体化合物No.13、22およびアミニウム化合物例116を重量比：1/0.3混合分散させて形成し、他は実施例1と全く同様に記録媒体を形成した。

【0060】比較例2

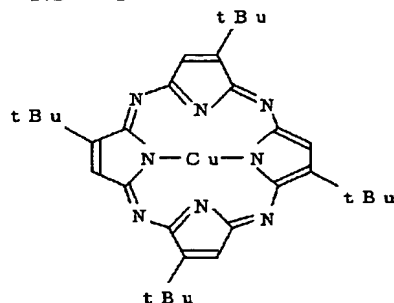
50 実施例9で有機薄膜として、化合物No.1の代わりに比較例1の化合物(T)を用いて記録媒体とした。

【0061】比較例3

実施例9で有機薄膜として、化合物No. 1の代わりに下式(U)の化合物を用いて記録媒体とした。下式

(U)の化合物はCD-Rに使用されている色素である。

【化24】



10

(U)

【0062】〈記録条件〉

レーザ発振波長：430nm

記録周波数：4.4MHz

記録線速：2.7m/sec〈再生条件〉

レーザ発振波長：430nm

再生パワー：0.5~0.7mWの連続光

スキャンングバンド幅：30KHz

【0063】前記実施例9~16および比較例2~3の評価結果を下表17に示す。

【0064】

【表17】

	初期値		耐光テスト後	
	反射率(%)	C/N (dB)	反射率(%)	C/N (dB)
実施例9	63	52	60	47
実施例10	62	50	60	48
実施例11	64	51	61	48
実施例12	64	52	60	47
実施例13	64	52	60	47
実施例14	63	52	62	50
実施例15	62	50	62	50
実施例16	62	49	62	49
比較例2	7	測定不能	7	測定不能
比較例3	11	38	10	32

【0065】実施例17

厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に深さ760Å、半値幅0.38μm、トラックピッチ0.8μmの案内溝をアクリル系フォトリソマーにて形成し、該基板上に、化合物No. 1と比較例1の化合物No. 8とを重量比0.6:1で混合し、これをメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン混合溶媒に溶解した液をスピナー塗布し、厚さ650Åの有機色素層を形成し、次いで、スパッタ法により銀1500Åの反射層を形成

して、さらにその上にアクリル系フォトリソマーで5μmの保護層を設け、他の厚さ0.6mmの平滑な射出成形ポリカーボネート板を該記録層を内側にして貼り合わせ記録媒体とした。

【0066】実施例18~19

実施例17で記録層を化合物No. 1の代わりに、それぞれ、No. 17、24を用いた以外は実施例17と全く同様に記録媒体を得た。

【0067】実施例20

実施例17で記録層を化合物No. 1と比較例1の化合

50

物 (T) の代わりに、それぞれ、No. 24 と比較例 3 の化合物 (U) を用いた以外は実施例 17 と全く同様に記録媒体を得た。

【0068】比較例 4～5

実施例 17 で有機記録層をそれぞれ比較例 1 の前式 (T) の化合物のみ、比較例 3 の前式 (U) の化合物のみとして、実施例 17 と同様に記録媒体を得た。

【0069】前記実施例 17～20 および比較例 4～5

	発振波長 635 nm レーザ		発振波長 430 nm レーザ	
	反射率 (%)	C/N (dB)	反射率 (%)	C/N (dB)
実施例 17	65	55	16	46
実施例 18	65	55	14	44
実施例 19	66	56	16	46
実施例 20	67	56	15	45
比較例 4	71	60	7	再生不能
比較例 5	70	59	10	32

【0071】

【効果】本発明で使用する前式 (1) および／または (2) 化合物は、塗布によるコーティングが可能で、耐光性、保存安定性に優れたもので、該化合物を用いた光情報記録媒体は工業的に適う青色レーザ対応高密度光ディスクを提供できる。請求項 1 により 550 nm 以下の波長域のレーザ光で記録、再生が可能で耐光性、保存安定性に優れた光情報記録媒体が提供できる。請求項 2 の記録媒体で現状システムでの DVD-R として使用でき、かつ次世代の青色レーザ対応の高密度光ディスクシステムとなっても、記録された情報を再生可能な情報記録媒体が提供できる。請求項 3 は請求項 1、2 の記録媒体の最適構成で、高品位の信号特性が記録可能となる。請求項 4、5 により、耐光性を高めた高信頼性な光記録媒体を提供できる。請求項 6 により、青色レーザ対応の、高密度記録、再生が可能となる。請求項 7 により、現状システムでの DVD-R として使用でき、かつ次世代の高密度光ディスクシステムとなっても、記録された情報を再生可能な記録、再生が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】通常の追記型光記録媒体の構成の模式的断面図である。

(a) 基板 1 上に記録層 2 を有する型のものを示す図である。

(b) 前記 (a) の基板 1 上に下引き層 3 を有する型の

の記録媒体にレーザ発振波長 635 nm、記録線速 3.0 m/sec で記録し、またレーザ発振波長 650 nm および 430 nm、再生パワー：0.5～0.7 mW の連続光、スキニングバンド幅：30 KHz の半導体レーザの連続光で再生し、その結果を下表 18 に示す。

【0070】

【表 18】

ものを示す図である。

(c) 前記 (b) の記録層 2 上に保護層 4 を有する型のものを示す図である。

(d) 前記 (c) の基板 1 裏面にハードコート層 5 を有する型のものを示す図である。

【図 2】高反射率光記録媒体 (CD-R) の媒体構成の模式的断面図である。

(a) 基板 1 上に記録層 2、金属反射層 6 および保護層 4 を有する型のものを示す図である。

(b) 前記 (a) の基板 1 上に下引き層 3 を有する型のものを示す図である。

(c) 前記 (b) の基板 1 裏面にハードコート層 5 を有する型のものを示す図である。

【図 3】大容量高反射率光記録媒体 (DVD-R) 用の媒体構成の模式的断面図である。

(a) 基板 1 上に記録層 2、金属反射層 6、接着剤層 9 および基板 8 を有する型のものを示す図である。

(b) 前記 (a) の基板 1 上に下引き層 3 を有する型のものを示す図である。

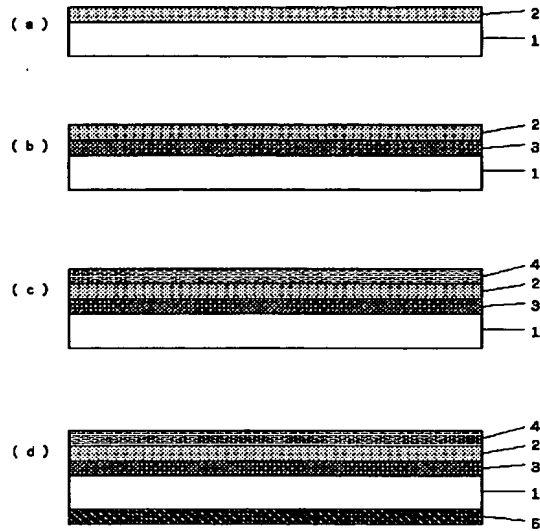
(c) 前記 (b) の基板 1 の裏面にハードコート層 5 を有し、かつ基板 8 上面にハードコート層 5 を有する型のものを示す図である。

(d) 基板 1 に半透明反射層 7、接着剤層 9、記録層 2、金属反射層 6 および基板 8 を有する型のものを示す図である。

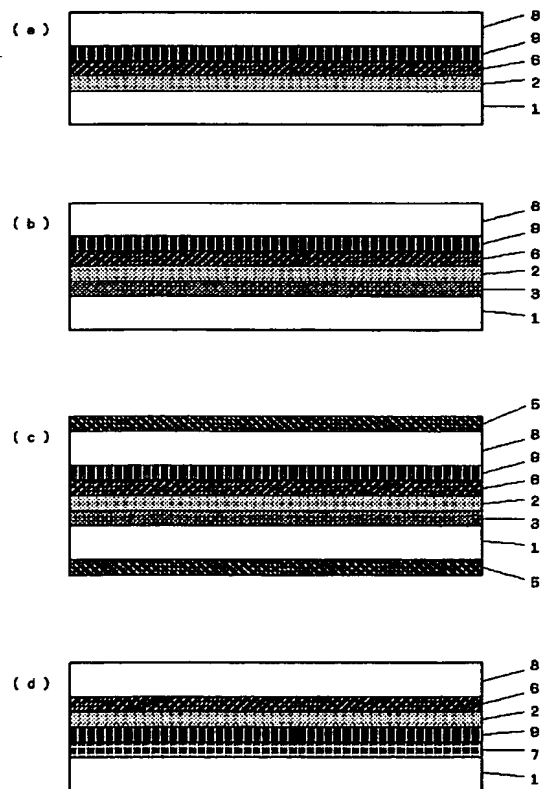
【符号の説明】

- 1 基板（下基板）
 2 記録層
 3 下引き層
 4 保護層

【図 1】

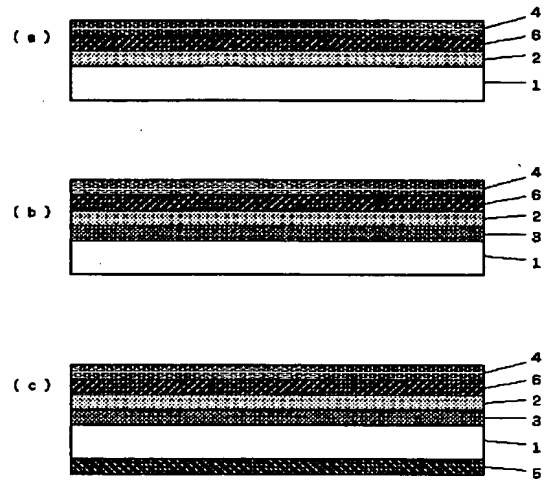


【図 3】



- 5 ハードコート層
 6 金属反射層
 7 半透明反射層
 8 基板（上基板）
 9 接着剤層

【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 植野 泰伸
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 東 康弘
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内